



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공학박사학위논문

전기화학적 수처리 공정에서 산화제 발생에
영향을 미치는 이산화납 전극의 특성

**Properties of lead dioxide electrode affecting oxidant
generation in electrochemical water treatment
process**

2013년 2월

서울대학교 대학원
공과대학 화학생물공학부
심 수 진

초 록

전기화학적 수처리 공정에서 전극물질은 발생하는 산화제의 종류와 발생량을 결정짓는 매우 중요한 인자이다. 수처리용 전극물질로 이산화납 (PbO_2)은 수산화라디칼 ($\cdot\text{OH}$) 및 오존 (O_3)과 같은 산화제 발생에 효과적이지만, 산화제 발생에 영향을 미치는 PbO_2 전극의 특성 및 기작에 대한 이해는 현재까지 부족한 실정이다. 본 연구는 PbO_2 전극의 물리화학적 특성 및 전기화학적 산화제 발생 기작에 기반한 PbO_2 전극의 산화제 ($\cdot\text{OH}$, O_3) 발생특성 규명을 목적으로 하였다.

PbO_2 전극은 전기화학적 증착과정에서 증착시간, 전류밀도, 온도, 질산농도, 기판물질을 조절하여 제조하였고, 증착량, 두께, 표면도힘률, 활성면적, 기판산화, 표면구조, 결정구조, 산소발생과전압과 $\cdot\text{OH}$, O_3 발생과의 상관관계를 조사하였다. 더불어, 산화제 발생에 대한 $\cdot\text{OH}$ 소거물질, 산소, 활성면적의 영향을 보론도핑다이아몬드 (boron doped diamond, BDD), 이산화이리듐 (IrO_2), 이산화루테튬 (RuO_2) 전극과 함께 비교함으로써 PbO_2 전극의 산화제 발생 기작을 구체화하였다.

그 결과, 다량의 PbO_2 를 기판에 증착시키는 것은 높은 산화제 발생과 직접적인 관련성이 없으며, 전기화학적 활성을 가진 면적을 최대화하고 Ti 기판의 산화를 최소화하는 것이 중요하였다. 또한, PbO_2 전극은 BDD,

IrO₂, RuO₂ 와 비교하여 10~100 배 높은 산화제 발생성능을 보였다. PbO₂ 와 BDD 전극 간의 산화제 발생 차이는 전극의 활성면적 차이로부터 기인하였다.

전반적으로 PbO₂ 전극은 0.2 M KH₂PO₄ 에서 50 mA/cm² 로 5 분 동안 ~10⁻² mM 의 ·OH, O₃ 발생 성능을 보였다. PbO₂ 의 표면덮힘률 증가 및 Ti 기판의 산화 억제에 의해 전기화학적 활성면적이 50%에서 100%까지 증가하였고, 산화제 발생은 2 배까지 증가하였다. PbO₂ 전극에서 발생된 ·OH 은 전극표면에 강하게 흡착한 후 O₃ 및 H₂O₂ 로 발생된 반면, BDD 전극에서 ·OH 은 전극표면에 약하게 흡착한 후 O₃ 로만 발생되었다. 유기오염물 제거 측면에서는 PbO₂ 전극에 강하게 흡착한 ·OH 이 BDD 전극에 약하게 흡착한 ·OH 보다 상대적으로 제어효과가 떨어졌다. 단, 전극표면과의 상호작용 및 O₃ 과의 반응성이 좋은 reactive orange 16 에 대해서는 PbO₂ 가 BDD 보다 높은 제어효과를 보였다.

주요어: 전기화학적 수처리, 산화제, 수산화 라디칼, 오존, 이산화납 전극, 붕소도핑다이아몬드 전극

학 번: 2006-23218

목 차

초 록	i
목 차	iii
List of Figures	viii
List of Tables	xv
제 1 장 서 론	1
1.1. 연구 배경	1
1.2. 연구 목적	5
제 2 장 문헌 연구	6
2.1. 전기화학적 산화제 생성	6
2.1.1. 수산화 라디칼, 오존	6
2.1.2. 과산화수소	8
2.1.3. 염소 계열 산화제	9
2.2. 전극재료 기반의 산화제 발생 기작	10
2.2.1. 산화제 발생 경로에 따른 전극물질 분류	10

2.2.2. 이산화납 전극에서의 산화제 발생	18
2.2.3. 보론도핑다이아몬드 전극에서의 산화제 발생	21
2.2.4. 산소발생과전압의 영향	28
2.3. 수처리용 비활성 전극 재료	30
2.3.1. 이산화 납 (PbO_2 , lead dioxide)	30
2.3.1.1. 이산화납 전극의 열역학적 특성	30
2.3.1.2. 이산화납 전극의 제조 방법	32
2.3.1.3. 전기화학적 증착법의 이산화납 형성 기작	33
2.3.1.4. 이산화납 전극의 물리화학적 특성	37
2.3.1.5. 이산화납 전극의 개질	41
2.3.1.6. 이산화납 전극의 수처리 적용	48
2.3.2. 붕소도핑다이아몬드 (boron doped diamond)	53
2.3.2.1. 도핑다이아몬드의 종류와 제법	53
2.3.2.2. 도핑다이아몬드 전극의 물리화학적 특성	58
2.3.2.3. 도핑다이아몬드 전극의 개질	62
2.3.2.4. 도핑 다이아몬드 전극의 수처리 적용	64
2.3.3. 이산화 주석 (SnO_2 , tin dioxide)	67

제 3 장 연구 방법	69
3.1. 시약 제조	69
3.2. 전극 준비	70
3.2.1. 이산화 납 (PbO_2) 전극 제조	70
3.2.2. 상업용 전극 (BDD, IrO_2 , RuO_2) 준비	75
3.3. 전극 분석	76
3.3.1. 전극물질의 증착량	76
3.3.2. 전극물질의 두께 및 표면구조	76
3.3.3. 기관의 산화 정도	76
3.3.4. 결정구조와 함량	77
3.3.5. 활성면적	78
3.3.6. 산소발생과전압	80
3.3.7. 상대기공도 (relative porosity)	81
3.3.8. 전극저항	82
3.4. 산화제 발생 및 유기물 분해 분석	83
3.4.1. 실험 장치	83
3.4.2. 수산화라디칼 분석	84
3.4.3. 오존 분석	86
3.4.4. 과산화수소 분석	87

3.4.5. 산화제 발생 전류효율	87
3.4.6. Chloranilic acid 분석	88
3.4.7. Reactive orange 16 분석	89
 제 4 장 연구 결과	 90
4.1. PbO ₂ 전극의 물리화학적 특성에 따른 산화제 발생	90
4.1.1. PbO ₂ 정량적 특성들의 영향	90
4.1.2. 기판 산화의 영향	102
4.1.3. PbO ₂ 결정구조의 영향	113
4.1.4. 산소발생과전압의 영향	115
4.2. PbO ₂ 전극의 산화제 발생 성능 및 발생 기작	117
4.2.1. 수산화라디칼, 오존 발생 성능	117
4.2.2. PbO ₂ 표면과 수산화라디칼의 상호작용	124
4.2.3. 유기물 산화력 평가	130
4.2.4. 활성면적의 영향	141
4.2.5. 전극 저항의 영향	148
4.2.6. 과산화수소 발생	150
4.2.7. 산화제 발생 전류효율	153
4.2.8. 산화제 발생 간의 상관관계	155

제 5 장 요약 및 결론	157
참고 문헌	159
부 록	181
ABSTRACT	183

List of Figures

Figure 2.1. Generalized schematic diagram of the electrochemical $\cdot\text{OH}$ generation and organic oxidation (MO_x : metal oxide anode, R: organics)	11
Figure 2.2. Bleaching of RNO solution by $\cdot\text{OH}$ at Pt, IrO_2 , SnO_2 anodes ($i=20 \text{ mA cm}^{-2}$, $t=5 \text{ min}$ intervals during 2 h, electrolyte: $\text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{RNO}$ ($2 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$), $\text{pH}=7.1$, $T=25^\circ\text{C}$).	16
Figure 2.3. Degradation process of phenol at Pt (a) and SnO_2 (b) anodes by the electrochemical oxidation: concentration of (1) phenol, (2) aromatic intermediates, (3) aliphatic acids, and (4) CO_2 ($i=50 \text{ mA cm}^{-2}$, $T=70^\circ\text{C}$, $\text{pH}=2$).	17
Figure 2.4. Correlation of anion electronegativity and O_3 yield using $\beta\text{-PbO}_2$ anode ($i=0.75 \text{ A/cm}^2$).	19
Figure 2.5. ESR spectrum of DMPO adduct: (a) electrolysis at BDD (8.8 mM DMPO + 1 M HClO_4 solution, 0.1 mA cm^{-2} , 2h), (b) Fenton reaction	23
Figure 2.6. Electrochemical generation of H_2O_2 (a) and O_3 (b) at BDD electrode (1 M HClO_4 , 25°C): (a) current density; (\times) 230, (Δ) 470, (\square) 950, and (\circ) 1600 A m^{-2}	25
Figure 2.7. Scheme of the electrochemical oxidants generation at BDD electrode in acidic solution containing a supporting electrolyte (HClO_4)	27
Figure 2.8. Equilibrium potential for the Pb(IV)/Pb(II) and $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ as a function of pH	31
Figure 2.9. Cyclic voltammogram of Pb(II) at Au electrode. base electrolyte: 1 M	

HClO ₄ ; scan rate: 100 mV s ⁻¹ ; curve 1: 0 M Pb (II), curve 2: 0.005 M Pb(II), curve 3: 0.01 M Pb(II)	36
Figure 2.10. Crystal structure of α -PbO ₂ and β -PbO ₂	38
Figure 2.11. SEM images of PbO ₂ electrodes prepared by (a) electrodeposition method and (b) thermal decomposition method using spray deposition.	40
Figure 2.12. Effect of F-doping on O ₃ generation and cell potential of PbO ₂ electrode in solid polymer electrolyte electrochemical cell	43
Figure 2.13. SEM images of macroporous PbO ₂ deposited using a template of 500 nm polystyrene spheres on an ITO surface (a), (b), (c): PbO ₂ growth process, (d): a non-templated PbO ₂ film, (e): cross-sectional image of macroporous PbO ₂ film	46
Figure 2.14. Oxidation performance and electrochemical properties of PbO ₂ /Ti, PbO ₂ /TiO ₂ -NTs/Ti, FR-PbO ₂ /TiO ₂ -NTs/Ti and BDD electrodes	47
Figure 2.15. COD removal (Δ , \blacktriangle) and current efficiency (\circ , \bullet) in electrochemical incineration of MCPP solution; 178 mg dm ⁻³ mecoprop (MCPP) + 0.1 M HClO ₄ , 1.0 A, room temperature, 300 dm ³ h ⁻¹ of flow rate, Anode: Ti/PbO ₂ (Δ , \circ), BDD (\blacktriangle , \bullet)	49
Figure 2.16. Electrochemical oxidation of trans-3,4-dihydroxycinnamic acid (0.05 mmol dm ⁻³), (1) direct electrolysis method at 50 mA/cm ² , (2) external-cell chemical oxidation with O ₃ electrogenerated on PbO ₂ with a current efficiency of 6-7% at 50 mA/cm ² and 22 °C, (3) oxidation in cathodic compartment by \cdot OH generated by O ₃ /H ₂ O ₂ reaction (using O ₃ gas produced at the PbO ₂ anode)	51

Figure 2.17. Different types of diamond electrodes currently in use: (a) thin film type without interlayer between substrate and diamond film, b) thin film type with interlayer between substrate and diamond film, c) particle type, particles immobilized in conducting substrate with passivated surface, d) particle type, particles immobilized in an insulating film 54

Figure 2.18. Cyclic voltammogram of Pt and diamond electrode (0.2 M H₂SO₄, v=100 mV/sec) 61

Figure 3.1. Schematic process of PbO₂ electrode preparation by the electrodeposition method 71

Figure 4.1. Quantitative properties of Ti/PbO₂ deposited under controlled deposition time: (a) deposition amount, (b) film thickness, (c) A_{%act} of PbO₂ 93

Figure 4.2. Relationship between $\cdot\text{OH}$, O₃ generation and quantitative properties of PbO₂: (a) deposition amount, (b) film thickness, (c) A_{%act} of PbO₂ (●: k_{RNO,·OH}, ○: O₃ concentration at 10 min, 50 mA/cm², [KH₂PO₄]₀ = 0.2 M, [RNO] = 2 × 10⁻⁵ M, pH = 7.1, 25°C 94

Figure 4.3. Scanning electron microscopy micrographs of Ti/PbO₂ surfaces deposited under controlled deposition time (a) 0 min (Ti surface), (b) 1 min, (c) 5 min, (d) 10 min, (e) 30 min, (f) 90 min 97

Figure 4.4. Relationship between oxidant generation ($\cdot\text{OH}$, O₃) and relative porosity of Ti/PbO₂ electrodes prepared under controlled deposition time, current density, temperature and HNO₃ concentration (●: k_{RNO,·OH} (s⁻¹), ○: O₃ concentration (mg/L) at 10 min, 50 mA/cm², [KH₂PO₄]₀ = 0.2 M, [RNO] = 2 × 10⁻⁵ M, pH = 7.1,

25 °C)	99
Figure 4.5. Relationship between $\cdot\text{OH}$ generation and (a) PbO_2 thickness (0.1 mA/cm^2 , $[\text{KH}_2\text{PO}_4]_0 = 0.2 \text{ M}$, $[\text{RNO}] = 2 \times 10^{-5} \text{ M}$, $\text{pH} = 7.1$, 25°C), (b) operation current density	101
Figure 4.6. Correlation of oxidation degree of Ti substrate surface with (a) deposition current density and (b) deposition temperature	103
Figure 4.7. Effect of Ti oxidation on $\cdot\text{OH}$, O_3 generation and $A_{\% \text{act}}$ at PbO_2 electrodes deposited under controlled (a) current density, (b) temperature (\bullet : $k_{\text{RNO}, \cdot\text{OH}}$, \circ : O_3 concentration at 10 min, Δ : $A_{\% \text{act}}$), (c) HNO_3 concentration and substrate material (filled bar: $k_{\text{RNO}, \cdot\text{OH}}$, empty bar: O_3 concentration at 10 min), (50 mA/cm^2 , $[\text{KH}_2\text{PO}_4]_0 = 0.2 \text{ M}$, $[\text{RNO}] = 2 \times 10^{-5} \text{ M}$, $\text{pH} = 7.1$, 25°C)	107
Figure 4.8. Scanning electron microscopy micrographs of Ti/ PbO_2 surfaces deposited under controlled current density and temperature: (a) 0.5 mA/cm^2 (oxygen content: 10 at%) (b) 5 mA/cm^2 (13 at%) (c) 50 mA/cm^2 (39 at%) (d) 5°C (28 at%) (e) 45°C (10 at%) (f) 65°C (8 at%)	110
Figure 4.9. $\cdot\text{OH}$, O_3 generation at Ti/ PbO_2 and Ti/Pt/ PbO_2 electrodes prepared at 1.0 M HNO_3 condition; filled bar: $k_{\text{RNO}, \cdot\text{OH}}$, empty bar: O_3 concentration at 10 min (50 mA/cm^2 , $[\text{KH}_2\text{PO}_4]_0 = 0.2 \text{ M}$, $[\text{RNO}] = 2 \times 10^{-5} \text{ M}$, $\text{pH} = 7.1$, 25°C)	112
Figure 4.10. Correlation between oxidant generation ($\cdot\text{OH}$, O_3) and β -phase content of Ti/ PbO_2 electrodes (\bullet : $k_{\text{RNO}, \cdot\text{OH}}$ (s^{-1}), \circ : O_3 concentration (mg/L), 50 mA/cm^2 , $[\text{KH}_2\text{PO}_4]_0 = 0.2 \text{ M}$, $[\text{RNO}] = 2 \times 10^{-5} \text{ M}$, $\text{pH} = 7.1$, 25°C)	114

Figure 4.11. Correlation between oxidant generation ($\cdot\text{OH}$, O_3) and oxygen evolution overpotential (E_{OEV}) of Ti/PbO ₂ electrodes (●: $k_{\text{RNO},\cdot\text{OH}}$ (s ⁻¹), ○: O_3 concentration (mg/L), 50 mA/cm ² , [KH ₂ PO ₄] ₀ = 0.2 M, [RNO] = 2 x 10 ⁻⁵ M, pH = 7.1, 25 °C)	116
Figure 4.12. $\cdot\text{OH}$ and O_3 generation at Ti/PbO ₂ , Nb/BDD, Ti/IrO ₂ , Ti/RuO ₂ electrodes: (a, b) $\cdot\text{OH}$ generation, (c, d) O_3 generation (50 mA/cm ² , [KH ₂ PO ₄] ₀ = 0.2 M, [RNO] = 2 x 10 ⁻⁵ M, pH = 7.1, 25 °C)	119
Figure 4.13. Effect of current density on $\cdot\text{OH}$ generation of Nb/BDD, Ti/IrO ₂ , Ti/RuO ₂ electrodes ([KH ₂ PO ₄] ₀ = 0.2 M, [RNO] = 2 x 10 ⁻⁵ M, pH = 7.1, 25 °C)	123
Figure 4.14. Effect of $\cdot\text{OH}$ scavengers (MeOH, t-BuOH) on $\cdot\text{OH}$ generation at Ti/PbO ₂ and Nb/BDD electrodes ([KH ₂ PO ₄] ₀ = 0.2 M, [RNO] = 2 x 10 ⁻⁵ M, [MeOH] = 50 mM, [t-BuOH] = 50 mM, pH = 7.1, 25 °C)	127
Figure 4.15. Effect of N ₂ purging on O_3 generation at Ti/PbO ₂ (a) and Nb/BDD (b) (50 mA/cm ² , [KH ₂ PO ₄] ₀ = 0.2 M, pH = 7.1, 25 °C)	129
Figure 4.16. Oxidation of chloranilic acid at Ti/PbO ₂ , Nb/BDD, Ti/IrO ₂ , Ti/RuO ₂ electrodes (50 mA/cm ² , [chloranilic acid] = 450 mg/L, [KH ₂ PO ₄] ₀ = 0.2 M, pH = 7.1, 25 °C)	131
Figure 4.17. Effect of $\cdot\text{OH}$ scavengers (MeOH, t-BuOH) on chloranilic acid oxidation at (a) Ti/PbO ₂ , (b) Nb/BDD, (c) Ti/IrO ₂ , (d) Ti/RuO ₂ electrodes (50 mA/cm ² , [chloranilic acid] = 450 mg/L, [KH ₂ PO ₄] ₀ = 0.2 M, [MeOH] = 50 mM, [t-	

BuOH] = 50 mM, pH = 7.1, 25 °C) 133

Figure 4.18. Effect of $\cdot\text{OH}$ generated at Ti/PbO₂, Nb/BDD, Ti/IrO₂, Ti/RuO₂ electrodes on chloranilic acid oxidation (50 mA/cm², [chloranilic acid] = 450 mg/L, [KH₂PO₄]₀ = 0.2 M, pH = 7.1, 25 °C) 134

Figure 4.19. Effect of $\cdot\text{OH}$ scavengers (MeOH, t-BuOH) on reactive orange 16 oxidation at (a) Ti/PbO₂, (b) Nb/BDD, (c) Ti/IrO₂, (d) Ti/RuO₂ electrodes (50 mA/cm², [reactive orange 16] = 50 mg/L, [KH₂PO₄]₀ = 0.2 M, [MeOH] = 50 mM, [t-BuOH] = 50 mM, pH = 7.1, 25 °C) 136

Figure 4.20. Oxidation of reactive orange 16 at Ti/PbO₂, Nb/BDD, Ti/IrO₂, Ti/RuO₂ electrodes (50 mA/cm², [reactive orange 16] = 50 mg/L, [KH₂PO₄]₀ = 0.2 M, pH = 7.1, 25 °C) 139

Figure 4.21. Effect of $\cdot\text{OH}$ generated at Ti/PbO₂, Nb/BDD, Ti/IrO₂, Ti/RuO₂ electrodes on reactive orange 16 oxidation (50 mA/cm², [reactive orange 16] = 50 mg/L, [KH₂PO₄]₀ = 0.2 M, pH = 7.1, 25 °C) 140

Figure 4.22. A_{%act} of Ti/PbO₂ and Nb/BDD electrodes ([K₃Fe(CN)₆] = 5 mM, [KCl] = 100 mM, 0.5 V vs. Ag/AgCl KCl (sat'd)) 142

Figure 4.23. Correlation between A_{%act} and oxidant generation ($\cdot\text{OH}$, O₃) at Ti/PbO₂, Nb/BDD and Si/BDD electrodes (50 mA/cm², 5 min, [KH₂PO₄]₀ = 0.2 M, [RNO] = 2 × 10⁻⁵ M, pH = 7.1, 25 °C) 147

Figure 4.24. Relationship between film resistivity of PbO₂, BDD and oxidant generation: (a) $\cdot\text{OH}$ (b) O₃ (50 mA/cm², 5 min, [KH₂PO₄]₀ = 0.2 M, [RNO] = 2 ×

10^{-5} M, pH = 7.1, 25 °C)	149
Figure 4.25. H ₂ O ₂ generation at Ti/PbO ₂ , Nb/BDD, Ti/IrO ₂ , Ti/RuO ₂ (a) and effect of \cdot OH scavengers (MeOH, t-BuOH) on H ₂ O ₂ generation at Ti/PbO ₂ (b), Nb/BDD (c), Ti/RuO ₂ (d). (50 mA/cm ² , [KH ₂ PO ₄] ₀ = 0.2 M, pH = 7.1, 25 °C)	152
Figure 4.26. Schematic figure of oxidants generation at inactive electrode (PbO ₂ and BDD)	156
Figure S1. XRD data of Ti/PbO ₂ electrodes prepared under controlled (a) deposition time, (b) current density, (c) temperature (★: β -PbO ₂ , ☆: α -PbO ₂)	181
Figure S2. Linear sweep voltammogram of of Ti/PbO ₂ electrodes prepared under controlled (a) deposition time, (b) current density, (c) HNO ₃ concentration	182

List of Tables

Table 2.1. O ₂ evolution overpotential and oxidation power of the anode materials in acid media	29
Table 3.1. Electrode materials for comparing oxidant generation properties	74
Table 4.1. Comparison between constant current and constant potential operation of Ti/PbO ₂ , Nb/BDD, Ti/IrO ₂ , Ti/RuO ₂ electrodes ([KH ₂ PO ₄] ₀ = 0.2 M, [RNO] = 2 × 10 ⁻⁵ M, pH = 7.1, 25 °C)	122
Table 4.2. Effect of boron doping level on active surface area and •OH, O ₃ generation at Si/BDD electrode (A _{%act} : ([K ₃ Fe(CN) ₆] = 5 mM, [KCl] = 100 mM, 0.5 V vs. Ag/AgCl KCl (sat'd); oxidant generation: 50 mA/cm ² , [KH ₂ PO ₄] ₀ = 0.2 M, [RNO] = 2 × 10 ⁻⁵ M, pH = 7.1, 25 °C)	145
Table 4.3. Current efficiencies of •OH, O ₃ , H ₂ O ₂ and O ₂ generated from PbO ₂ , BDD, IrO ₂ , RuO ₂ electrodes (50 mA/cm ² , 5 min, [KH ₂ PO ₄] ₀ = 0.2 M, [RNO] = 2 × 10 ⁻⁵ M, pH = 7.1, 25 °C)	154

제 1 장 서 론

1.1. 연구 배경

깨끗한 수자원 확보에 대한 관심이 증가하면서 다양한 수처리 기술들이 주목 받고 있다. 그 중, 전기화학적인 수처리 기술은 물에 전류를 흘려 전기화학반응을 통해 산화제를 발생시키고, 이를 매개로 수중에 존재하는 유기오염물 및 병원성 미생물을 제어하는 기술이다 (Jeong et al. 2006; Panizza et al. 2000). 친환경적이고, 자동화가 쉬우면서, 비용이 저렴하다는 장점 때문에 대표적인 수처리 기술 중 하나로 연구되고 있다 (Martínez-Huitle and Brillas 2008; Rajkumar et al. 2004).

전기화학적으로 생성시킬 수 있는 대표적인 산화제로는 오존 (O_3), 과산화수소 (H_2O_2), 수산화라디칼 ($\cdot OH$)처럼 물이 자체적으로 분해되면서 발생하는 활성산소종 (reactive oxygen species)이 있고, 차아염소산 ($HOCl$) 및 차아염소산이온 (OCl^-) 등 염소계열 산화제 같이 수중에 용해된 화학종으로부터도 발생하는 종도 있다 (Jeong et al. 2009). 1960년대에서 70년대까지 염소계열 산화제 발생에 매우 효과적인 DSA^{\circledR} (dimensionally stable anodes) 전극이 소개되면서, 활성산소종 보다는 염소계열 산화제가 연구적으로나 산업적으로 주목을 받아왔다. 하지만, 뒤이어 활성산소 발생에 효과적이면서도 안정성이 강한 보론도핑다이아몬드 (Boron doped

diamond, 이하 BDD) 전극이 소개되면서 전극물질의 기술적 진보가 다시 한번 이루어지고 있다. 따라서, 최근에는 활성산소종을 기반으로 한 전기화학적 수처리 기술에 대한 보고가 활발하게 이루어지고 있다. 염소계열 산화제와 비교하여 활성산소종은 산화력이 매우 강하고, 자극적인 냄새가 상대적으로 약하며, 산화제의 원료가 되는 물질을 추가적으로 첨가할 필요가 없다는 장점이 있다.

전기화학적 산화제 발생은 전극물질, 전해질 조성, 전류 혹은 전압세기, pH, 온도, 전기화학 셀 구조 등과 같은 다양한 인자들의 영향을 받는다. 특히, 전극물질은 발생하는 산화제의 종류와 발생량을 결정하는 매우 중요한 인자 중 하나이다 (Martínez-Huitle and Brillas 2008). 수처리용 전극으로 많이 사용되는 전극물질로는 DSA[®] 전극에 속하는 이산화이리듐 (IrO_2), 이산화루테튬 (RuO_2)과 백금 (Pt), 이산화납 (PbO_2), 이산화주석 (SnO_2), BDD 전극 등이 있다.

PbO_2 는 SnO_2 , BDD와 함께 $\cdot\text{OH}$ 및 O_3 발생에 효과적인 전극물질로 알려져 있다 (Comninellis et al. 2008; Jeong et al. 2009; Michaud et al. 2003). 산화제 발생용 전극물질로써 PbO_2 는 제조가 쉽고, 전도성이 좋고, 부식성 매질에서 안정성이 있고, 산소발생과 전압이 높으며, 귀금속 및 BDD보다 비용이 저렴하다는 장점이 있어 많이 연구되는 전극 중 하나이다. 하지만, 전극물질이 지니고 있는 독성으로 인하여 BDD

전극과 비교하여 산업적 적용에는 제한이 있다.

현재까지 PbO_2 전극의 산화제 발생 특성은 전기화학적 산화제 발생 기작 및 전극의 물리화학적 특성과 결부지어 부분적으로 해석되고 있다. 우선, PbO_2 전극의 결정구조 및 표면적과 같은 물리화학적 특성이 전기화학적 산화제 발생에 영향을 미칠 수 있다. 전극물질에 대한 중요성이 인식되면서 전극 성능 개선을 위한 다양한 전극 개질 방법들이 제시되었다. 결과적으로 도핑, 유기물 첨가, 표면구조 조절 등의 PbO_2 전극 개질은 산화제 발생에 영향을 미치는 것으로 나타났고, 이 과정에서 PbO_2 전극의 물리화학적 특성 변화가 산화제 발생에 직접적으로 관여한 것으로 추정되고 있다 (Amadelli et al. 1999; Andrade et al. 2008; Belhadj Tahar and Savall 1999; Chen et al. 2009; Kong et al. 2007; Liu et al. 2008; Liu and Liu 2008; Zhao et al. 2010). 또한, PbO_2 는 다른 전극물질들과 비교했을 때 $\cdot\text{OH}$ 과의 상호작용이 약한 편에 속하기 때문에 $\cdot\text{OH}$ 발생에 효과적인 것으로 알려져 있다. 이와 같은 특성은 $\cdot\text{OH}$ 의 상대적인 발생 정도와 유기물 산화로 인한 산물 분석을 통해 간접적으로 추정된 사실이다 (Comninellis et al. 2008; Wabner and Grambow 1985). PbO_2 전극은 O_3 발생에 매우 효과적이어서 현재까지 $\cdot\text{OH}$ 보다는 O_3 발생용 전극쪽으로 특화되어 연구되어 왔다. PbO_2 전극에서 O_3 는 표면에 흡착한 $\cdot\text{OH}$ 이 추가적인 산화반응을 거쳐 생성되는 것으로 알려져 있다 (Babak

et al. 1994; Foller and Tobias 1982).

그러나 이와 같이 PbO_2 의 전기화학적 산화제 발생 특성에 대해 살펴본 기존 연구들은 몇 가지 한계점을 가지고 있다. 첫째, PbO_2 전극의 제조 조건에 따른 물리화학적 특성이 산화제 발생에 미치는 영향에 대한 검토 및 반영은 현재까지 거의 이루어지지 않았다. 현재까지 PbO_2 전극의 물리화학적 특성의 영향은 도핑이나 유기물 첨가와 같은 전극개질을 통해 나타난 결과이기 때문에 순수한 PbO_2 전극에서 관찰된 특성이 아니라는 한계점이 있다. 또한, PbO_2 전극의 산화제 발생에 대한 기존 연구들은 표준화된 증착 조건에서 제조된 PbO_2 전극을 사용하지 않았기 때문에 제한적이다. 둘째, 현재까지 제안된 PbO_2 전극의 산화제 발생 기작 대부분은 검출되는 산화제의 종류 및 유기물 분해 결과로부터 추정되었기 때문에 구체적이지 않고 실험적으로 명확히 규명되지 않았다.

1.2. 연구 목적

본 연구의 목적은 PbO_2 전극의 물리화학적 특성과 전기화학적 산화제 발생 기작에 기반하여 PbO_2 전극의 산화제 발생 특성을 규명하는 것이다. 구체적인 연구 목적은 다음과 같다.

첫째, PbO_2 전극의 제조 조건에 따른 물리화학적 특성이 $\cdot\text{OH}$ 과 O_3 발생에 미치는 영향을 조사하였다. 이를 위하여 PbO_2 증착과정에서 증착시간, 전류밀도, 온도, HNO_3 농도 및 기판 물질을 달리하여 PbO_2 전극을 제조하였고, 전극의 $\cdot\text{OH}$, O_3 발생 성능과 다양한 물리화학적 특성 사이의 상관관계를 조사하였다. PbO_2 전극의 물리화학적 특성으로는 PbO_2 의 증착량, 두께, 표면뒤틀림률, 활성면적, 표면구조, 결정구조, 산소발생과전압이 고려되었다.

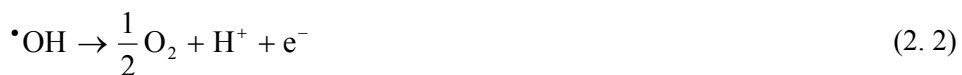
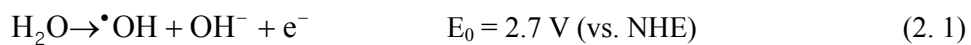
둘째, PbO_2 의 산화제 발생 기작을 다른 전극물질들 (BDD , IrO_2 , RuO_2)과의 비교 분석을 통해 구체화하였다. 대상 산화제로는 $\cdot\text{OH}$, O_3 , H_2O_2 를 고려하였고, 특정 산화제 소거물질 (scavenger)을 이용하여 산화제 발생 경로를 조사하였다. 더불어, 여러 가지 전극물질들의 활성면적과 산화제 발생 간의 상관관계를 조사하여 전극의 물리화학적 특성의 영향을 비교하였다.

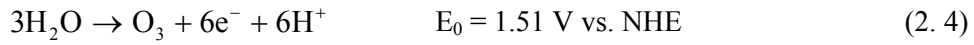
제 2 장 문헌 연구

2.1. 전기화학적 산화제 생성

2.1.1. 수산화 라디칼, 오존

물은 전기화학적으로 분해되어 유기물 분해 및 유해미생물 제어에 사용될 수 있는 다양한 산화제로 발생될 수 있다. 이 과정에서 생성될 수 있는 산화제로는 대표적으로 $\cdot\text{OH}$, O_3 , H_2O_2 등이 있다. 그 중, 2.8 V_{NHE} 의 높은 산화환원전위를 갖는 $\cdot\text{OH}$ 은 매우 강한 산화제 중 하나로, 고도산화 (advanced oxidation process, 이하 AOP) 수처리 공정에 많이 사용되어 왔다 (Andreozzi et al. 1999). 물이 높은 전압에서 일차적으로 분해되면서 $\cdot\text{OH}$ 로 발생되고, 발생한 $\cdot\text{OH}$ 은 다시 산화과정을 거쳐 O_2 로 발생된다 (식 (2. 1) - (2. 2)). 그리고 나머지 일부의 $\cdot\text{OH}$ 은 O_3 또는 H_2O_2 로 생성될 수 있다 (식 (2. 3) - (2. 4)) (Kesselman et al. 1997; Marselli et al. 2003).





실제로 O_3 발생 과정은 식 (2.4)와 같이 간단하지 않고, 매우 복잡적인 반응 기작을 통해 발생하는 것으로 추정되고 있다. 그 중, 대표적으로 제안된 전기화학적 O_3 발생 기작은 다음과 같다. 물 분해를 통해 생성된 $\cdot\text{OH}$ 은 원자형태의 산소 (atomic oxygen)로 전환된 후, 원자 산소 간의 결합을 통해 산소 분자를 생성한다. 전극표면에 존재하는 산소 분자 중 일부는 다시 원자 산소와 결합하여 O_3 로 발생된다 (식 (2.5) - (2.7)) (Babak et al. 1994; Foller and Tobias 1982; Michaud et al. 2003). 하지만, 이와 같은 O_3 발생기작은 실험적으로 증명된 것은 아니다.



O_3 발생은 전극물질 외에 전기화학 셀의 운영조건에도 영향을 받는 것으로 알려져 있다. O_3 발생을 촉진시키기 위해서는 대표적으로 높은 전류 및 전압세기, 낮은 온도, 전해질의 낮은 pH 등이 요구된다. 또한,

전해질에 F^- 이온이 첨가되면 O_3 발생은 매우 촉진되는 것으로 알려져 있다. 이러한 특성들은 O_3 발생 속도 및 O_3 의 용해도, 그리고 음이온의 표면 흡착 정도와 관련되어 있다 (Babak et al. 1994; Foller and Tobias 1982). 따라서, O_3 발생을 극대화하기 위해선 여러 가지 조건들이 충족되어야만 하며, 전기화학 셀의 구조가 매우 중요하다. 일례로, 전극 간의 거리를 매우 최소화하고 전해질을 지속적으로 저온 상에서 순환시켜, 높은 전류 및 전압 조건에서도 전해질 온도의 상승을 막는 전기화학 셀이 널리 사용되고 있다 (Kraft et al. 2006; Michaud et al. 2003).

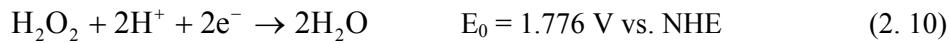
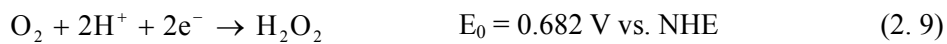
2.1.2. 과산화수소

앞서 언급하였듯이 물의 산화반응을 통해 $\cdot OH$, O_3 이외에 H_2O_2 도 발생될 수 있다. 이 때, H_2O_2 는 $\cdot OH$ 간의 결합을 통해 발생하는 것으로 추정되고 있다 (식 (2. 8)) (Marselli et al. 2003; Michaud et al. 2003). 하지만, H_2O_2 는 $\cdot OH$ 및 O_3 와 비교하여 산화력이 약하고, H_2O_2 발생반응이 주반응이 아니기 때문에 상대적으로 중요성이 낮게 여겨져 왔다.



H_2O_2 는 산화반응에 의한 생성보다는 환원반응을 통한 생성이 더

활발하여 환원반응을 통한 H_2O_2 발생이 연구적으로 주로 다루어져 왔다 (Yamanaka et al. 2003). 환원전극을 매개로 물 속에 존재하는 산소 분자는 환원반응을 거쳐 과산화수소로 발생된다 (식 (2. 9)). 식 (2. 10)과 같이 생성된 H_2O_2 는 다시 환원반응을 거쳐 물로 발생되는데, 이 반응은 H_2O_2 의 생성효율을 저감시킨다 (Bard et al. 1985).



2.1.3. 염소 계열 산화제

염소 계열 산화제는 전기화학적으로 발생시킬 수 있는 대표적인 산화제로, 산업적으로 $\cdot\text{OH}$, O_3 , H_2O_2 보다 보편적으로 적용되어 왔다 (Kraft 2008). $\cdot\text{OH}$, O_3 , H_2O_2 가 순수한 물의 전기분해로 생성된다면, 염소 계열 산화제는 전해질에 존재하는 염화 이온 (Cl^-)이 생성원이다. Cl^- 는 산화반응을 통해 염소 가스 (Cl_2)로 생성되고 (식 (2. 11)), 염소 가스는 pH에 따라 HOCl 또는 OCl^- 로 용해되어 수중 오염물을 제어하는 역할을 한다 (Bard et al. 1985; Rajeswar and Ibanez 1997).



2.2. 전극재료 기반의 산화제 발생 기작

2.2.1. 산화제 발생 경로에 따른 전극물질 분류

산화제 발생용 산화전극으로는 Pt와 같은 귀금속류와 함께 RuO₂, IrO₂, PbO₂ 등과 같은 금속산화물이 주로 적용되어 왔다. 근래에는 높은 산화제 발생 효율과 더불어 높은 안정성을 지닌 BDD 전극이 많은 주목을 받고 있다. 일반적으로 RuO₂, IrO₂와 같은 DSA[®] 전극은 염소 계열 산화제 발생에 효과적인 것으로 알려져 있는 반면에 PbO₂, SnO₂, BDD 전극은 ·OH, O₃와 같이 물분해를 통한 활성산소종 발생에 효과적인 것으로 알려져 있다 (Panizza and Cerisola 2009). 이러한 전극물질의 산화제 발생 특성은 전극물질의 산화제 발생 경로 차이를 통해 일부 설명할 수 있다 (Comninellis 1994).

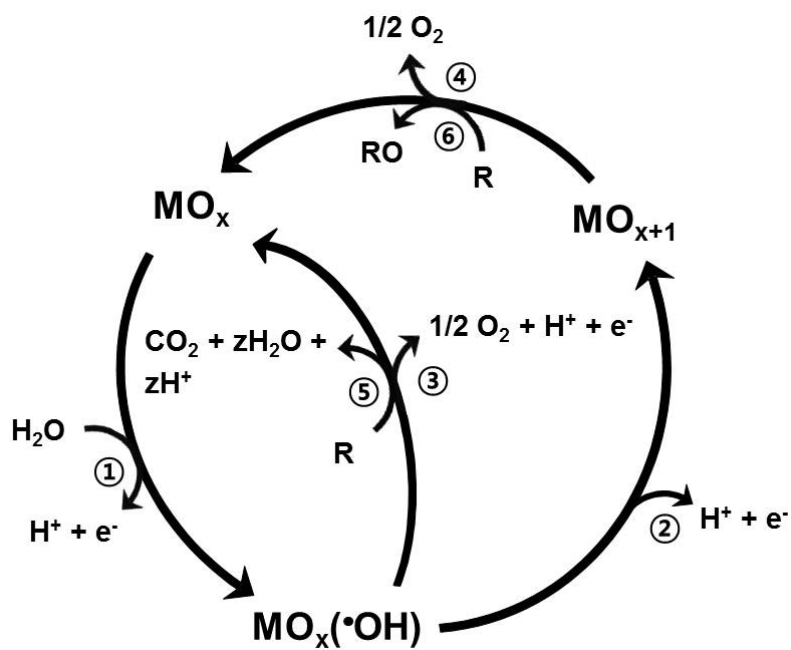
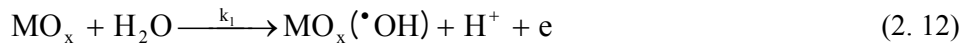


Figure 2.1. Generalized schematic diagram of the electrochemical $\bullet\text{OH}$ generation and organic oxidation (MO_x : metal oxide anode, R : organics) (Comninellis 1994)

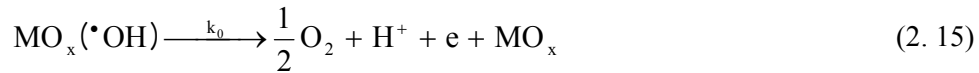
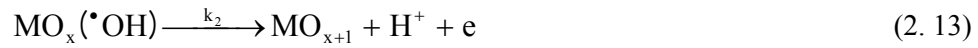
Figure 2.1은 Comninellis 그룹에 의해 제안된 산화제 발생 모델로, 금속산화물 형태의 산화전극 표면을 매개로 한 수산화라디칼 ($\cdot\text{OH}$)의 발생과 이로 인한 유기물 산화과정을 나타낸다 (Comninellis 1994). 그림에서 MO_x 는 금속산화물 형태의 전극표면을 의미한다. 우선, 전해질 상에 존재하는 물 분자는 금속산화물 전극 표면을 매개로 전자를 잃으면서 전극표면에 흡착된 형태의 $\cdot\text{OH}$ 로 남게 된다 (Figure 2.1-①, 식 (2. 12)).



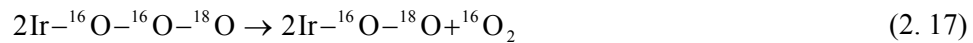
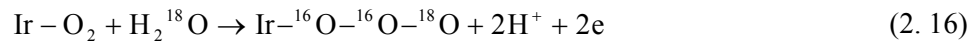
흡착된 $\cdot\text{OH}$ 은 산화전극 표면에 대하여 강한 흡착력을 갖는 화학적 흡착 $\cdot\text{OH}$ 과 약한 흡착력을 갖는 물리적 흡착 $\cdot\text{OH}$ 로 분류할 수 있다. 그리고 화학적 흡착 $\cdot\text{OH}$ 을 생성시키는 산화전극은 활성전극으로, 물리적 흡착 $\cdot\text{OH}$ 을 발생시키는 전극은 비활성전극으로 분류된다.

활성전극 표면에서는 전극표면에 흡착한 $\cdot\text{OH}$ 이 전극표면과의 상호작용이 매우 강하기 때문에 금속산화물 전극표면에 이미 존재하고 있는 산소와 상호작용하여, 전극표면이 MO_x 구조에서 higher oxide라 불리는 MO_{x+1} 구조로 전환된다 (Figure 2.1-②, 식 (2. 13)). 반면, 비활성전극 표면에 흡착한 $\cdot\text{OH}$ 은 전극표면과의 상호작용이 상대적으로

약하기 때문에, 금속산화물의 산소와 반응하지 않고 전극표면에서 본연의 상태를 유지한다. 그리고, 활성전극의 higher oxide와 비활성전극의 $\cdot\text{OH}$ 은 식 (2. 14)과 (2. 15)와 같이 산소 분자로 발생되고, 산화전극 표면은 원래의 상태로 되돌아가게 된다 (Figure 2.1-③, ④).



산소 분자가 활성전극 표면에 흡착을 매개로 발생하는 과정 ④는 산소 동위원소를 사용하여 배출되는 산소 가스가 IrO_2 를 구성하는 ^{16}O 와 H_2O 를 구성하는 ^{18}O 가 함께 구성되어있음을 확인하여 증명되었다 (식 (2. 16) - (2. 17)) (Fierro et al. 2007).



전기화학적으로 산화제가 발생하는 환경에 유기물이 존재하는 경우,

식 (2. 18), (2. 19)와 같이 비활성전극에서는 산화력이 매우 강한 $\cdot\text{OH}$ 에 의해 유기물이 CO_2 로 완전 연소된다. 그리고 활성 전극에서는 higher oxide에 의해 선택적 산화가 일어난다 (Figure 2.1-⑤, ⑥).

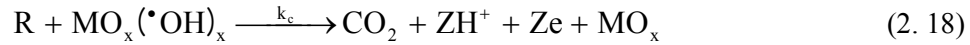


Figure 2.2는 $\cdot\text{OH}$ 의 indicator로 알려진 N,N-Dimethyl-p-nitrosoaniline (이하 RNO)과 $\cdot\text{OH}$ 의 결합으로 인한 흡광도 감소를 보여주고 있고, 이는 활성, 비활성 전극을 구분하는 지표로 사용되었다 (Comninellis 1994). Pt와 IrO_2 전극에서는 RNO의 흡광도가 거의 감소하지 않은 반면, 상대적으로 SnO_2 전극에서는 2 시간 동안 RNO의 흡광도가 현저히 떨어졌다. 즉, Pt와 IrO_2 는 전극은 활성전극에 속하고, SnO_2 는 비활성전극에 속함을 의미한다.

Figure 2.3은 앞서 특성 차이가 확인된 Pt, SnO_2 전극에서 페놀 (phenol)의 전기화학적 산화를 통해 활성전극과 비활성전극의 유기물 산화과정 차이를 나타낸다. 일반적으로 페놀의 전기화학적 산화는 방향족 중간체의 생성, 그리고 지방산으로의 분해와 같이 두 단계로 일어난다. Pt 전극에서는 반응시간에 따라 페놀 농도가 현저히 감소하고 순차적으로 방향족 중간체와 지방산, 그리고 CO_2 가 발생하는 것으로

나타났다. Pt와 비교하여 SnO₂ 전극에서는 방향족 중간체와 지방산이 생성되다가 CO₂로 전환되면서 농도가 상대적으로 적게 나타났다. 반면, CO₂의 발생 농도는 상대적으로 높은 것으로 확인되어, 표면에 남아있는 ·OH이 유기물의 완전 연소를 촉진시킨 것으로 추정되었다.

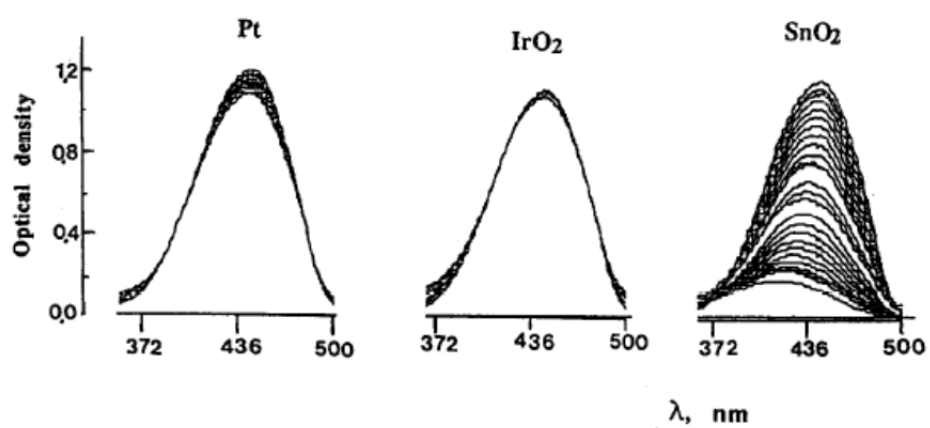


Figure 2.2. Bleaching of RNO solution by $\cdot\text{OH}$ at Pt, IrO₂, SnO₂ anodes ($i=20 \text{ mA cm}^{-2}$, $t=5 \text{ min}$ intervals during 2 h, electrolyte: $\text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{RNO}$ ($2 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$), $\text{pH}=7.1$, $T=25^\circ\text{C}$) (Comninellis 1994)

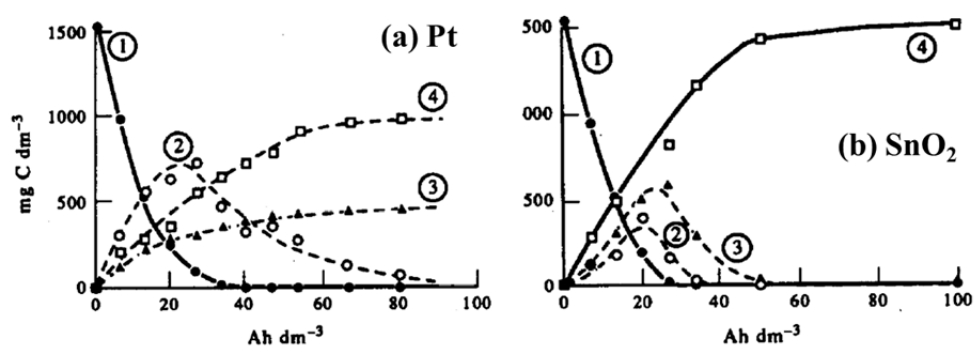


Figure 2.3. Degradation process of phenol at Pt (a) and SnO₂ (b) anodes by the electrochemical oxidation: concentration of (1) phenol, (2) aromatic intermediates, (3) aliphatic acids, and (4) CO₂. ($i=50 \text{ mA cm}^{-2}$, $T=70^\circ\text{C}$, $\text{pH}=2$) (Comninellis 1994)

2.2.2. 이산화납 전극에서의 산화제 발생

PbO_2 전극은 $\cdot\text{OH}$ 발생에 효과적인 비활성 전극에 속하는 한편, O_3 발생용 전극으로도 널리 연구된 바 있다. PbO_2 에서의 O_3 발생은 전해질을 구성하는 음이온의 종류에 크게 영향을 받는다 (Babak et al. 1994; Foller and Tobias 1982). Figure 2.4는 PbO_2 전극에서 O_3 발생 효율과 전해질 음이온의 전기음성도와와의 상관관계를 나타낸다. 음이온의 전기음성도는 음이온을 구성하는 각 원소의 전기음성도를 합산하여 계산되었다. 그림에서 보여지듯이, O_3 발생효율은 음이온의 전기음성도에 따라 선형으로 증가하는 양상을 보인다. 산화전극은 수계에 존재하는 화학 종들로부터 전자를 빼앗으려 하는 성질을 갖고 있고, 음이온 역시 전기음성도가 강해질수록 전자를 강하게 쥐고 있으려 한다. 따라서, 산화전극과 전기음성도가 강한 음이온은 서로 경쟁관계에 있고, 최소한의 전자에 대해서만 공유하고 결합을 최소화할 것이다. 즉, 음이온의 전기음성도가 강해질수록 산화전극에 대한 음이온의 흡착 성향이 감소하고, 산소종의 표면 흡착 비율이 높아진다. 따라서, 산소종의 표면덮힘률 증가와 함께 O_3 발생 효율이 증가하는 것은 O_3 발생이 표면에 흡착한 산소원자 또는 산소분자로부터 비롯된다는 것을 의미한다.

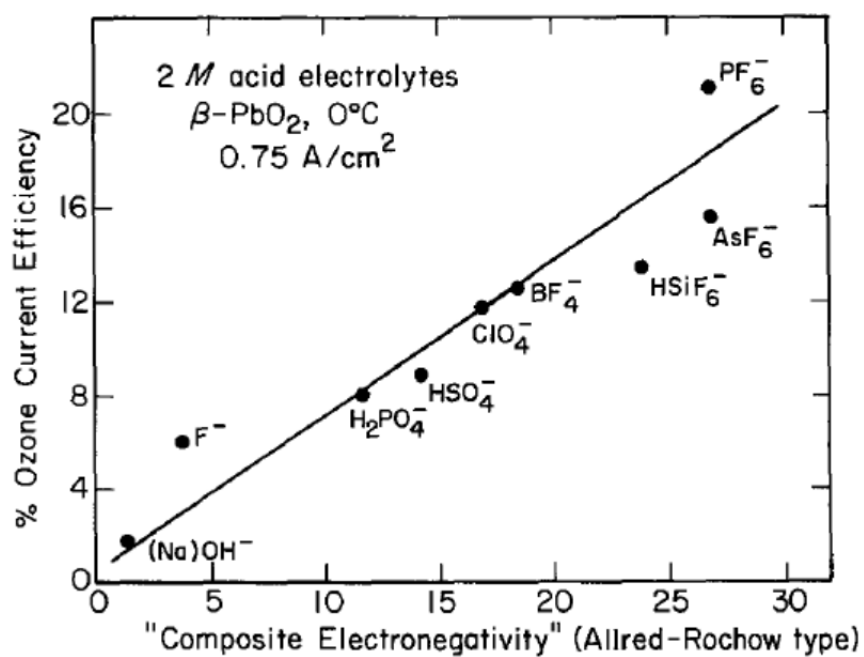


Figure 2.4. Correlation of anion electronegativity and O_3 yield using $\beta\text{-PbO}_2$ anode.

($i=0.75 \text{ A/cm}^2$) (Foller and Tobias 1982)

Fateev 그룹은 앞서 추정된 산소종의 표면 흡착을 매개로 한 O₃ 발생 기작을 식 (2.20) - 식 (2.23)과 같이 제안하였다. 식 (2.22)를 통해 발생된 O₂는 식 (2.23)과 같이 다시 원자산소와 결합하여 O₃가 될 수 있지만, 대부분은 산소 가스로 배출될 것이다 (Babak et al. 1994).



Boodts 그룹은 O₂ 배출 비율을 고려하여 앞서 제시된 흡착산소종으로부터의 O₃ 발생 기작을 구체화시켰다 (식 (2.24) - (2.29)). ‘θ’와 ‘β’는 산소종 (O, O₂)의 표면덮힘률을 나타내고, *는 O₃ 형성에 참여하는 산소종을 나타낸다. 식 (2.24)와 (2.26)에서 표면에 흡착한 산소종을 θ와 [1-θ], 그리고 β와 [1-β] 비율로 나누었는데, 이는 O₃와 O₂ 발생 반응의 경쟁관계를 나타낸 것이다. 결과적으로 θ와 β는 O₃/O₂의 상대적인 발생 비율을 결정하고 (식 (2.27) - (2.29)), 전극의 물리화학적 특성과 전극 본연의 성질 그리고 음이온의 흡착 등이 θ와 β에 영향을 미칠 것으로 추정되고 있다 (Da Silva et al. 2003b).

$$(O^{\bullet}) \rightarrow [1 - \theta](O^{\bullet})_{\text{ads}} + \theta(O^{\bullet})_{\text{ads}}^* \quad (0 < \theta < 1) \quad (2.24)$$

$$[1 - \theta](2O^{\bullet})_{\text{ads}} \rightarrow [1 - \theta](O_2)_{\text{ads}} \quad (2.25)$$

$$[1 - \theta](O_2)_{\text{ads}} \rightarrow [1 - \beta][1 - \theta](O_2)_{\text{ads}} + \beta[1 - \theta](O_2)_{\text{ads}}^* \quad (0 < \beta < 1) \quad (2.26)$$

$$[1 - \beta][1 - \theta](O_2)_{\text{ads}} \rightarrow O_2 \uparrow \quad (2.27)$$

$$\theta(O^{\bullet})_{\text{ads}}^* + \beta[1 - \theta](O_2)_{\text{ads}}^* \rightarrow [\theta + \beta[1 - \theta]](O_3)_{\text{ads}} \quad (2.28)$$

$$[\theta + \beta[1 - \theta]](O_3)_{\text{ads}} \rightarrow O_3 \uparrow \quad (2.29)$$

PbO₂ 전극의 O₃ 발생 과정에서는 $\cdot\text{OH}$ 과 O₂외에 ¹O₂ (singlet oxygen)도 발생하는데, ¹O₂이 O₃ 발생과 관련이 있는지에 대해서는 아직까지 확실히 알려진 바는 없다 (Wabner and Grambow 1985).

2.2.3. 보론도핑다이아몬드 전극에서의 산화제 발생

순수 다이아몬드는 반도체의 성질을 가지고 있기 때문에, 순수 다이아몬드 자체를 전극으로 사용하기에는 저항이 너무 높아 무리가 있다. 따라서, 보론과 같은 불순물을 소량 첨가해 도핑함으로써 전도성을 높이고 전극으로 사용할 수 있다. 이렇게 보론 도핑을 통해 만들어진 다이아몬드 전극을 BDD 전극이라 한다 (Panizza and Cerisola 2009). BDD 전극은 전기화학적 분석, 전기화학적 모니터링, 전기화학적 합성법 등에

널리 적용되어 왔다. 다이아몬드 전극은 강한 산화조건에서 안정성이 매우 강하고, 산소 및 수소발생과전압이 매우 높아 전위 창 (potential window)이 넓기 때문에 그로 인한 바탕전류 (background current)가 매우 작다 (Kraft 2007). 또한 높은 산소발생과전압으로 인하여 산화제 발생에도 적합하여 수처리 분야에도 이용되고 있다 (Kraft et al. 2006).

Figure 2.5는 $\cdot\text{OH}$ 발생에 효과적인 펜톤반응 (Fenton reaction)과 비교하여 BDD 전극에서의 $\cdot\text{OH}$ 발생을 나타내고 있다. 펜톤반응에서 DMPO와 $\cdot\text{OH}$ 의 결합으로 ESR 스펙트럼이 검출된 것처럼, BDD 전극을 이용한 물의 전기분해 반응에서도 비슷한 정도의 ESR 스펙트럼이 확인되었다 (Marselli et al. 2003). 즉, BDD 전극에 의해서 $\cdot\text{OH}$ 이 활발하게 발생될 수 있다는 점을 의미한다. 따라서, 앞서 제시된 $\cdot\text{OH}$ 발생 모델은 금속산화물 형태의 전극뿐만 아니라 BDD 전극에도 적용할 수 있고, BDD 전극은 비활성 전극에 속한다고 볼 수 있다.

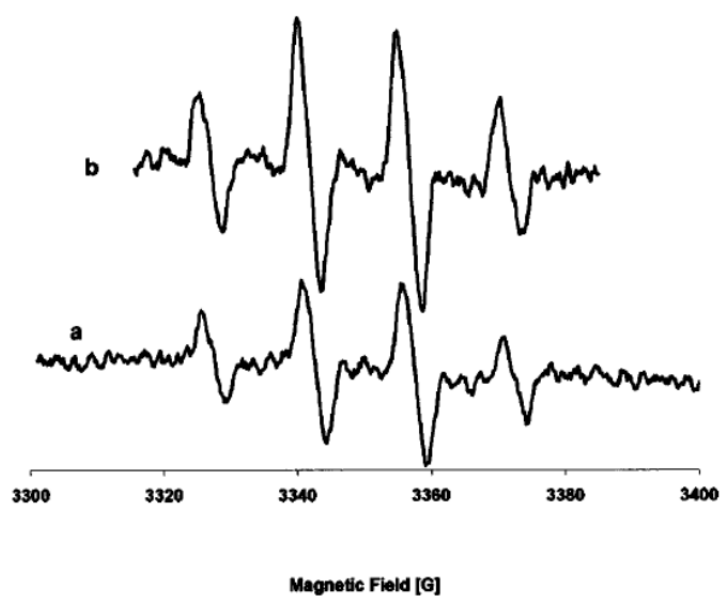


Figure 2.5. ESR spectrum of DMPO adduct: (a) electrolysis at BDD (8.8 mM DMPO + 1 M HClO₄ solution, 0.1 mA cm⁻², 2h), (b) Fenton reaction (Marselli et al. 2003)

BDD 전극을 매개로 한 물의 전기분해 반응에서는 $\cdot\text{OH}$ 외에 H_2O_2 및 O_3 도 검출되는 것으로 보고된 바 있다 (Figure 2.6) (Marselli et al. 2003; Michaud et al. 2003). Figure 2.6a에서 전기화학 반응을 통해 발생된 H_2O_2 의 농도는 전류세기 및 반응시간에 따라 증가하다가 2시간이 지난 시점부터는 일정해지는 것으로 확인되었다. $\cdot\text{OH}$ 간의 결합으로 형성되었을 것으로 추정되는 H_2O_2 는 전극표면에 존재하다가 벌크 상으로 확산되거나 (식 (2. 30)), 산소로 다시 산화되면서 한계농도에 다다른 것으로 추정되고 있다 (식 (2. 31)).



한편, Figure 2.6b에서 전기화학적으로 발생된 O_3 농도는 전류밀도를 $230 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ 에서 $1500 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ 까지 증가시킴에 따라 110에서 800 ppm까지 선형으로 증가하였다. BDD 전극에서의 O_3 발생 기작은 앞서 PbO_2 전극에서의 기작을 빌어, $\cdot\text{OH}$ 의 분해로 발생된 원자 산소를 매개로 형성되는 것으로 해석하였다 (Michaud et al. 2003).

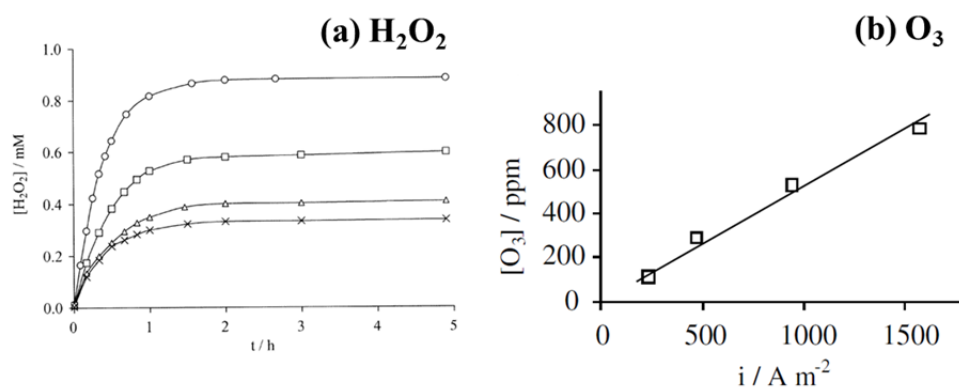


Figure 2.6. Electrochemical generation of H_2O_2 (a) and O_3 (b) at BDD electrode (1 M HClO_4 , 25°C): (a) current density; (\times) 230, (Δ) 470, (\square) 950, and (\circ) 1600 A m^{-2} (Michaud et al. 2003)

Figure 2.7은 BDD 전극에서 물의 산화반응을 통한 산화제 발생의 전체적인 모식도이다. 이 모델에 따르면, 우선적으로 물 분자가 BDD 전극을 매개로 산화가 되면서 $\cdot\text{OH}$ 이 생성된다. 전기화학적으로 발생된 $\cdot\text{OH}$ 은 전극에 매우 약하게 흡착한 상태로 존재하는 것으로 추정되는데, 이 중 일부는 서로 간의 결합을 통해 H_2O_2 로 발생되게 된다. H_2O_2 는 다시 산화되면서 산소를 발생시킨다. 또한, H_2O_2 발생에 참여하지 않은 나머지 $\cdot\text{OH}$ 은 원자형태의 산소로 한 단계 더 산화되었다가 원자산소 간의 반응을 통해 산소분자 및 O_3 로 발생된다 (Michaud et al. 2003). 하지만, Figure 2.7은 $\cdot\text{OH}$, O_3 , H_2O_2 각각의 발생 여부만을 통해서 추정된 산화제 발생 모식도라는 점에서 한계가 있다.

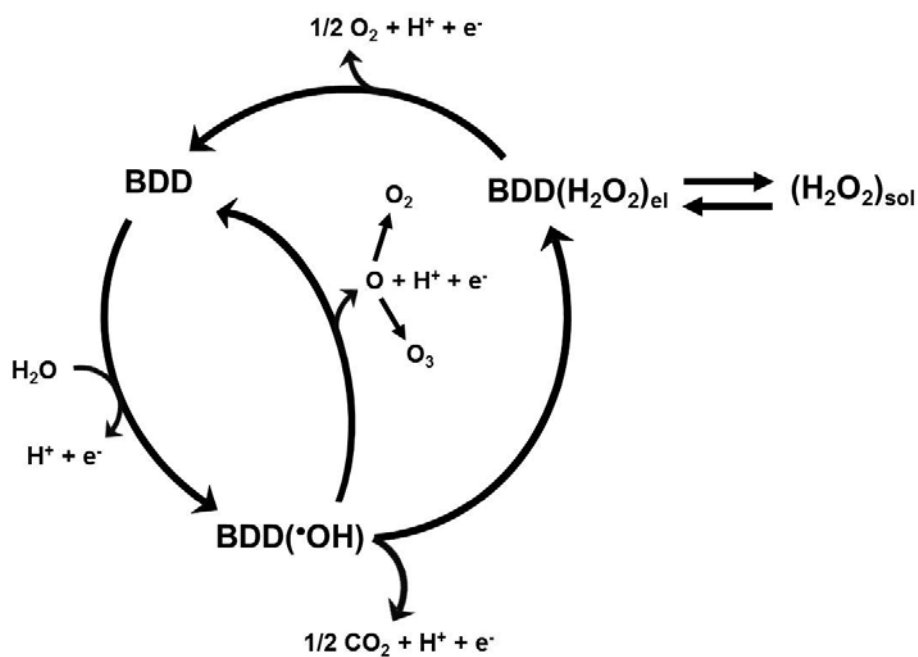
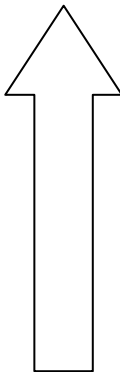
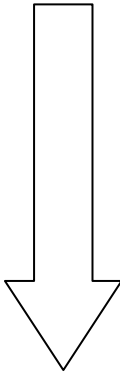


Figure 2.7. Scheme of the electrochemical oxidants generation at BDD electrode in acidic solution containing a supporting electrolyte (HClO_4) (Michaud et al. 2003)

2.2.4. 산소발생과전압의 영향

앞서 소개한 여러 가지 전극물질들의 $\cdot\text{OH}$ 발생 및 유기물 분해 결과는 정리하여 Table 2.1처럼 제안되었다. Table 2.1은 전극물질과 $\cdot\text{OH}$ 간의 상호작용력을 기반으로 전극물질들의 산소발생과전압과 산화력간의 상관관계를 보여주고 있다. 이 표에서 산화전압 (oxidation potential)은 산소 발생 onset potential을 의미한다. 표에서 보여지듯이, 산화전압은 산소발생과전압 및 $\cdot\text{OH}$ 의 흡착엔탈피와 직접적인 관련성을 보이고, 산소발생과전압이 큰 전극일수록 $\cdot\text{OH}$ 의 흡착엔탈피는 약해지는 반면 산화력은 강해진다. 산소발생과전압은 BDD, Sb-SnO₂, PbO₂, Pt, IrO₂, RuO₂ 전극 순으로 높게 나타났다 (Comninellis et al. 2008). 전극물질들의 $\cdot\text{OH}$ 와의 상호작용은 상대적인 개념이지만, 일반적으로 RuO₂, IrO₂, Pt는 활성전극으로, PbO₂, SnO₂, BDD 전극은 비활성전극으로 분류하여 설명한다 (Simond et al. 1997).

Table 2.1. O₂ evolution overpotential and oxidation power of the anode materials in acid media (Comninellis et al. 2008).

Electrode	Oxidation potential (V)	O ₂ evolution overpotential (V)	Adsorption enthalpy of M-OH	Oxidation power of anode
RuO ₂ -TiO ₂	1.4-1.7	0.18	Chemisorption of OH radical	
IrO ₂ -Ta ₂ O ₅	1.5-1.8	0.25		
Ti/Pt	1.7-1.9	0.3		
Ti/PbO ₂	1.8-2.0	0.5		
Ti/SnO ₂ -Sb ₂ O ₅	1.9-2.2	0.7		
p-Si/BDD	2.2-2.6	1.3	Physisorption of OH radical	

2.3. 수처리용 비활성 전극 재료

2.3.1. 이산화 납 (PbO_2 , lead dioxide)

2.3.1.1. 이산화납 전극의 열역학적 특성

Figure 2.8은 2 가지 농도의 Pb(II) 의 pH에 따른 평형전위와 $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ 반응의 평형전위를 pH에 따라 도시화한 것이다. 이는 세 가지로 해석할 수 있다. 첫 번째로 open circuit, 산성 조건에서는 Pb(II) 가 열역학적으로 선호되기 때문에 PbO_2 가 분해반응에 의해 불안정한 상태를 갖는다. 따라서, Pb(II) 만 존재하는 용액에서는 PbO_2 가 부식된다. PbO_2 는 산성 조건보다는 염기성 환경에서 열역학적으로 안정하다. 두 번째로 PbO_2 전극은 양전위 상에서만 사용할 수 있다. 평형전위보다 그 이상의 양전위에서는 PbO_2 코팅이 부식으로부터 보호받을 수 있다. 하지만, 전압이 평형전위로부터 음전위로 이동하면 PbO_2 의 환원과 분해가 일어날 수 있다. 마지막으로 증착된 PbO_2 를 지지해주는 역할을 하는 기판물질은 전극성능과 수명을 위해 높은 양전위에서 부식에 대한 저항성이 있어야 한다.

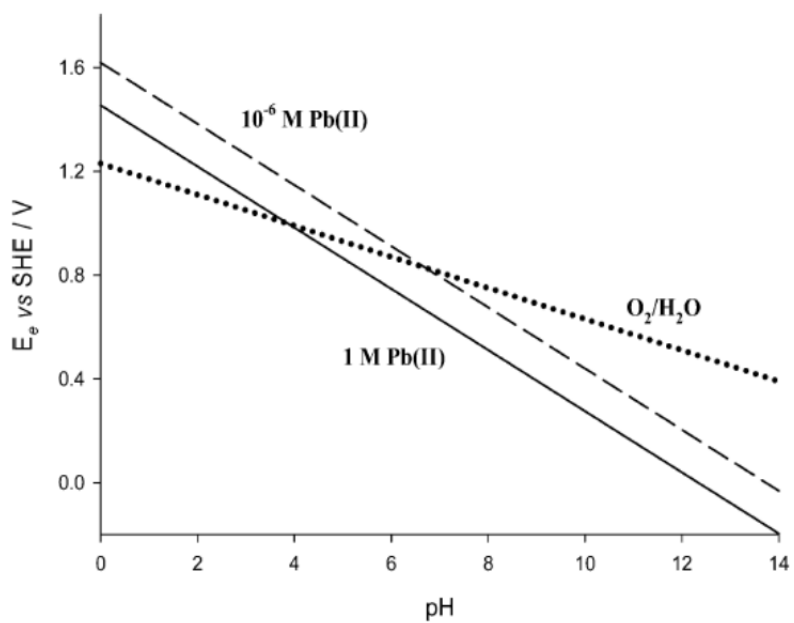
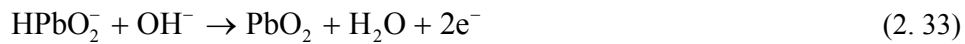


Figure 2.8. Equilibrium potential for the Pb(IV)/Pb(II) and $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ as a function of pH (Li et al. 2011)

PbO₂는 티타늄이나 탄소와 같은 기판에 Pb(II) 용액을 이용하여 화학적 또는 전기화학적을 증착할 수 있다. 산성 환경과 염기성 환경에서 Pb(II)로부터의 PbO₂ 생성 기작은 식 (2. 32)와 식 (2. 33)과 같이 서로 다르다. 그리고 상온에서 PbO₂/Pb(II)의 평형전위는 식 (2. 34)과 같다 (Li et al. 2011).



$$E_c(1) = 1.4555 - 0.029 \log a_{\text{Pb}^{2+}} - 0.118\text{pH} \quad (2. 34)$$

2.3.1.2. 이산화납 전극의 제조 방법

PbO₂는 산소가 존재하는 환경에서 Pb(II) 화합물을 고온으로 가열하여 산화과정을 통해 화학적으로 형성될 수 있는데, 이와 같은 방법을 열분해 방법 (thermal decomposition method)이라고 한다. 열분해 방법은 크게 기판의 전처리, 전구체 코팅, 열처리 단계로 이루어진다. 기판으로 사용되는 금속판은 사포나 마이크로 크기의 입자로 연마한 후, 끓는 옥살산 (oxalic acid)에 담지하는 에칭 (etching)과정을 통해 전처리 한다. 기판의 전처리 과정은 본래 존재하던 산화막을 제거하고 기판 표면을 매끄럽게 만들어, PbO₂가 기판 표면에 잘 부착하도록 하는 역할을 한다

(Vercesi et al. 1991). 기관의 전처리 과정 후, 스프레이 건을 이용하여 Pb(II) 화합물 용액을 고온으로 가열된 기관 표면에 분사시키면, PbO_x 형태의 산화납이 형성된다. 산화납이 코팅된 전극을 다시 한번 고온으로 열처리를 하면 PbO_2 로 산화되면서 전극이 만들어진다 (Yeo et al. 2010).

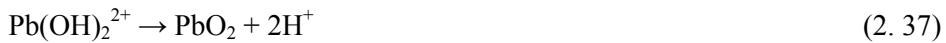
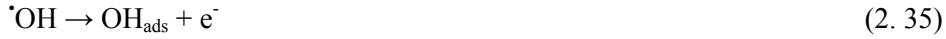
또 다른 화학적 제조 방법으로는 Pb(IV) 염을 가수분해시켜 PbO_2 을 제조할 수 있다. 예를 들어, lead tetrachloride ($PbCl_4$)를 차가운 염산에서 가수분해하거나, 또는 lead tetraacetate ($Pb(C_2H_3O_2)_4$) 포화용액을 초산에서 가수분하여 PbO_2 를 제조할 수 있다 (Duisman and Giauque 1968). 하지만, Pb(IV)의 가수분해 방법은 Pb(II)을 산화시키는 방법보다 보편적이지 않다.

PbO_2 전극의 제조방법 중, 가장 쉽게 사용되고 있는 전기화학적인 증착법 (electrodeposition method)은 Pb(II) 화합물을 전기화학적으로 산화시켜 기관에 증착시키는 방법이다. 전기화학적 증착법도 열분해 방법과 마찬가지로 기관을 전처리 한 후, 전기화학 셀에서 기관을 산화전극으로 적용하여 PbO_2 를 증착시킨다. 전해질로는 Pb(II) 화합물을 함유한 산성 또는 염기성의 전도성 용액을 사용할 수 있다 (Li et al. 2011).

2.3.1.3. 전기화학적 증착법의 이산화납 형성 기작

PbO_2 전기화학적 형성 반응은 Fleischmann과 Liler에 의해 다음 식 (2.

35) - (2. 37)과 같이 제안되었다 (Fleischmann and Liler 1958).



물에서 발생한 수산화 이온 (OH^-)은 전자를 잃으면서 기판 표면에 부착한 후 (식 (2. 35)), Pb(II) 와 상호작용하면서 $\text{Pb}(\text{OH})_2^{2+}$ 중간산물로 된다 (식 (2. 36)). $\text{Pb}(\text{OH})_2^{2+}$ 은 표면에 흡착 또는 축적되어 있다가 전기화학적 산화반응을 거쳐 PbO_2 가 된다 (Yeo et al. 1992). 이 때, Pb(II) 는 Pb(III) 를 거쳐 Pb(IV) 로 산화되는 것으로 확인되었다 (Velichenko et al. 1996).

Figure 2.9는 순환전압전류법 (cyclic voltammetry)을 이용하여 PbO_2 의 전기화학적 증착 과정에서 발생할 수 있는 전기화학반응을 분석한 결과이다. $E_{c1} = 0.03 \text{ V}$ 와 $E_{c2} = 0.93 \text{ V}$ 에서의 환원피크는 각각 산소의 환원과 산화되었던 Au 기판의 환원을 나타낸다. 또한, $E_{a1} = 1.18 \text{ V}$ 와 $E_{a2} = 1.37 \text{ V}$ 에서의 산화피크는 기판 표면에서의 Au 산화와 c_2 피크에서 환원반응을 거쳐 용해되었던 Au의 산화를 나타낸다. 1.6 V에서 양전류가 급격하게 증가하는 것은 산소발생에서 기인한 것이다. Pb(II) 를 첨가함으로써 a_2 피크와 산소발생 영역 피크가 증가하는 것으로

확인되었는데, 이는 PbO_2 형성반응이 Au의 산화 및 산소발생과 같은 전위영역에서 일어나는 것으로 해석된다. c_3 환원피크에서의 Pb(II) 농도 증가에 따른 전류의 증가를 통해, c_3 가 PbO_2 의 환원에 의해 나타나는 피크임을 알 수 있다 (Velichenko et al. 1996). 한편, 기판을 Au에서 Ti으로 바꾸면, 각 반응이 나타나는 전위영역만 달라질 뿐, Pb(II)의 산화반응이 Ti 산화보다 높은 전위영역에서 일어나는 것으로 보고되었다 (Lee et al. 2000). 즉, 전처리 과정을 통해 기판의 산화막이 제거되더라도, PbO_2 형성과정에서 기판이 일부 산화되면서 PbO_2 는 기판의 산화막 위에 증착되는 것으로 추정할 수 있다. 이러한 기판의 산화는 전극의 저항을 증가시켜 전기촉매적 성능을 저감시킬 수 있다 (Yeo et al. 2010).

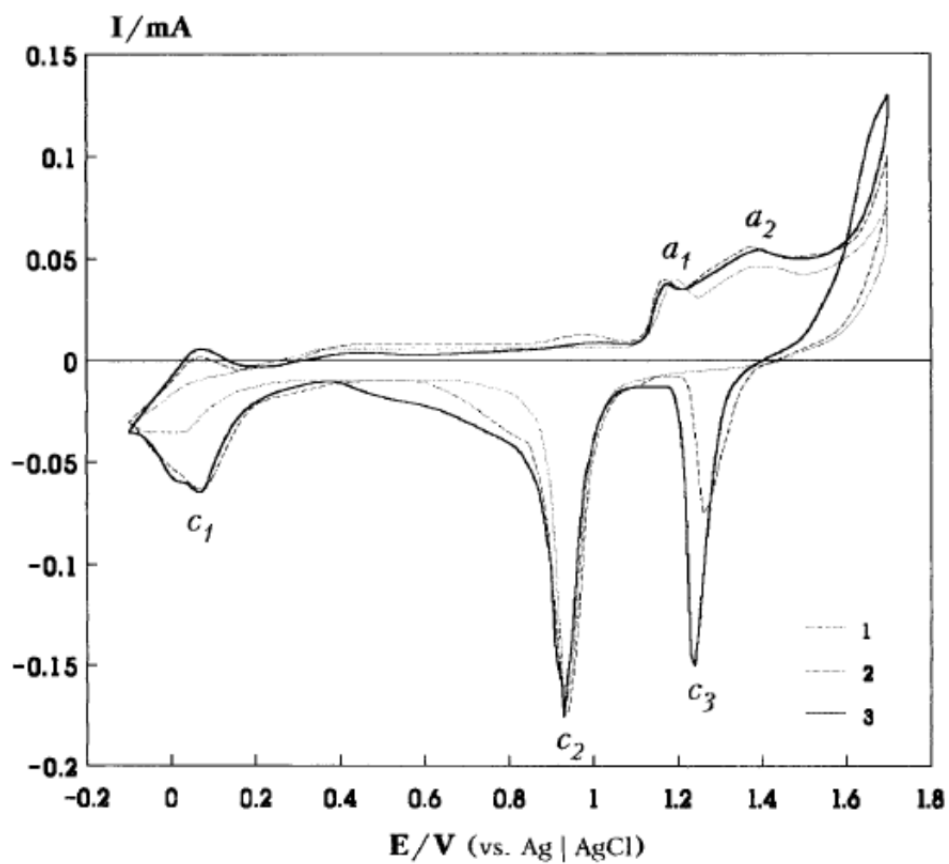


Figure 2.9. Cyclic voltammogram of Pb(II) at Au electrode. base electrolyte: 1 M HClO₄; scan rate: 100 mV s⁻¹; curve 1: 0 M Pb (II), curve 2: 0.005 M Pb(II), curve 3: 0.01 M Pb(II) (Velichenko et al. 1996).

2.3.1.4. 이산화납 전극의 물리화학적 특성

PbO_2 의 결정구조는 전극의 제조방법 및 조건에 따라 달라질 수 있는 대표적인 특성 중 하나이다. 가장 일반적으로 받아들여지고 있는 PbO_2 의 결정구조로는 $\alpha\text{-PbO}_2$ 와 $\beta\text{-PbO}_2$ 구조가 있다. Figure 2.10은 두 가지 결정구조의 차이를 보여주고 있다. $\alpha\text{-PbO}_2$ 는 사방정계 구조 (orthorhombic structure), $\beta\text{-PbO}_2$ 는 루타일 (Rutile)형의 정방정계 구조 (tetragonal structure)로, 두 구조 모두 팔면체 구조를 가진다. $\beta\text{-PbO}_2$ 는 팔면체의 서로 반대되는 모서리를 다른 팔면체와 공유하여 선형체인 구조를 형성하는 반면, $\alpha\text{-PbO}_2$ 는 지그재그 구조를 가진다. 두 결정구조 간의 차이로 인하여, 결과적으로 $\alpha\text{-PbO}_2$ 는 $\beta\text{-PbO}_2$ 보다 상대적으로 조밀한 구조를 갖는 것으로 알려져 있다 (Carr and Hampson 1972). 이러한 PbO_2 의 결정구조 차이는 전도도 및 표면형태 (morphology)에 영향을 미친다. $\beta\text{-PbO}_2$ 는 $\alpha\text{-PbO}_2$ 보다 높은 전자이동 (electron mobility) 특성을 가지고 있고, 전도도가 10배 가량 높은 것으로 알려져 있다 (Mindt 1969). 또한, $\beta\text{-PbO}_2$ 구조는 기공이 잘 발달하여 $\alpha\text{-PbO}_2$ 보다 비표면적이 더 넓은 것으로 확인되었다 (Sexton 1990). 이와 같은 차이로 인하여 $\beta\text{-PbO}_2$ 의 전기적 촉매 성능이 $\alpha\text{-PbO}_2$ 보다 뛰어나며, O_3 발생 측면에서도 더 나은 성능을 보이는 것으로 추정되고 있다 (Foller and Tobias 1982; Ruetschi et al. 1963).

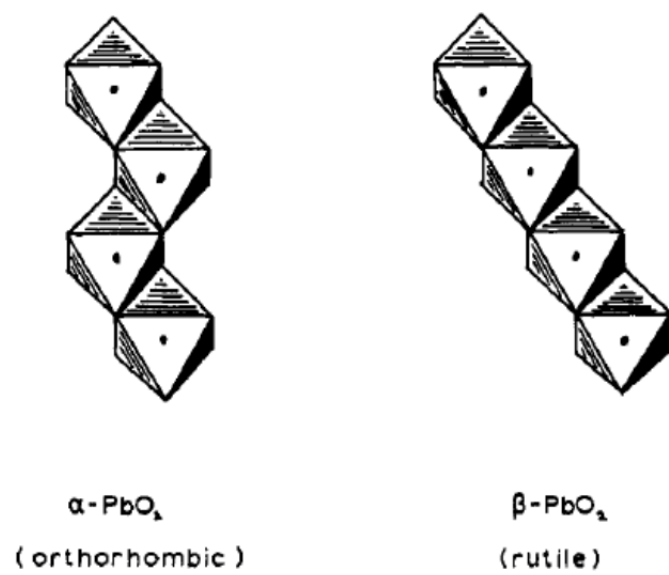


Figure 2.10. Crystal structure of $\alpha\text{-PbO}_2$ and $\beta\text{-PbO}_2$ (Carr and Hampson 1972)

전극의 표면구조는 전극물질의 반응면적과 관련되는 특성으로, 전기화학적 성능과 직접적으로 결부 짓기 어렵지만 이를 통하여 표면적 변화를 거시적으로 예측할 수 있다. PbO_2 전극의 표면형태는 증착 방법 및 증착 조건에 따라 조절할 수 있다 (Casellato et al. 2003; Mohd and Pletcher 2005; Sirés et al. 2010; Yeo et al. 2010). Figure 2.11은 증착방법을 달리하여 제조한 PbO_2 의 표면형태를 보여주고 있다. 전기화학적으로 제조된 PbO_2 는 입자가 크고, 표면에 조밀하게 증착되는 반면, 열분해법으로 제조된 PbO_2 의 표면은 전기화학적으로 제조된 PbO_2 에 비해 입자가 작고 기공이 발달한 것으로 확인된다.

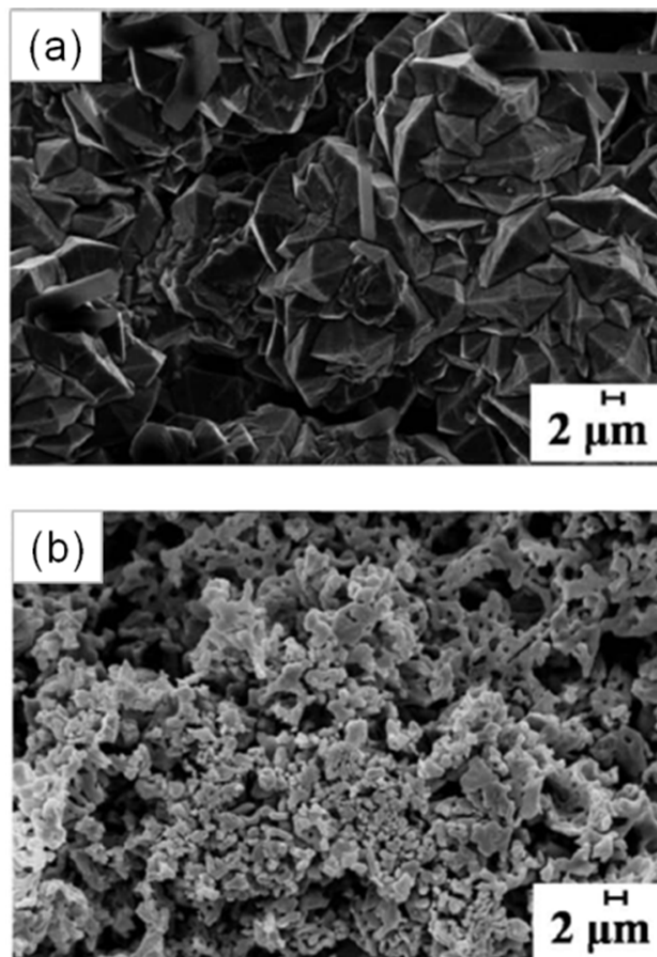


Figure 2.11. SEM images of PbO₂ electrodes prepared by (a) electrodeposition method and (b) thermal decomposition method using spray deposition (Yeo et al. 2010)

2.3.1.5. 이산화납 전극의 개질

현재까지 보고된 PbO_2 전극의 개질 방법은 크게 도핑, 유기물 첨가, 표면구조 변형, 친/소수성 조절로 분류할 수 있다. 친/소수성 조절을 제외한 나머지 세 가지 방법은 전극물질의 입자 크기를 조절하거나 다공성 형태의 전극으로 만들어 표면적을 증가시키고 반응에 참여할 수 있는 활성사이트를 늘리는 방법이다. 도핑을 이용한 방법은 표면적 증가 외에도 산소발생과전압을 향상시키는 효과가 있는 것으로 보고되었다. 이와 같은 결과들은 결국 전극의 물리화학적 특성이 산화제 발생 성능에 영향을 미쳤다고 해석할 수 있다. 이에 대하여 구체적으로 살펴보면 다음과 같다.

도핑이란 전극물질의 증착과정에서 불순물을 소량 첨가하여 전극의 전기적 성질을 바꾸는 개질 방법이다. 도핑의 개념은 반도체 기술에서 먼저 정립이 되었으며, 최근에는 수처리용 전극 개질에도 폭넓게 적용되고 있다. 특히, PbO_2 전극 분야에서 도핑에 대한 관심이 급격히 증가하면서, 오염물 처리 성능 및 안정성을 개선하기 위한 많은 연구들이 시도되고 있다. 현재까지 PbO_2 전극의 도핑제로는 F^- , Fe^{3+} , Bi^{3+} , Co^{2+} 등이 적용된 바 있다 (Amadelli et al. 1999; Andrade et al. 2008; Belhadj Tahar and Savall 1999; Cao et al. 2009; Kawagoe and Johnson 1994; Liu et al. 2008; Liu and Liu 2008; Mohd and Pletcher 2005; Velichenko et al. 1998; Wang et

al. 2010). 그 중 대표적인 F^- 도핑은 O_3 발생 촉진, 유기화합물 분해능 촉진 그리고 전극 수명을 연장시키는 역할을 하는 것으로 보고된 바 있다 (Amadelli et al. 1999; Cao et al. 2009). Figure 2.12는 F^- 농도를 변화시켜 제조한 전극의 오존 발생효율과 전압에 미치는 영향을 보여주고 있다. 오존 발생효율은 F^- 농도에 따라 증가하다가, 10 mmol dm^{-3} 농도에서 약 8%의 최대효율을 보인다. 그리고 F^- 농도가 10 mmol dm^{-3} 이상 넘어서면 전압의 증가와 함께 오존 발생효율이 감소한다. 이는 F^- 이온이 O_3 발생을 위한 전기화학적 촉매제 역할을 하는 것은 사실이나, 첨가량이 과도해지면 오히려 저항으로 작용할 수 있는 것으로 해석된다. 위의 결과를 바탕으로 $F\text{-PbO}_2$ 전극과 도핑되지 않은 PbO_2 전극의 유기화합물 분해성능을 비교한 결과, 적절한 양이 도핑된 $F\text{-PbO}_2$ 전극이 도핑되지 않은 PbO_2 전극보다 보다 효과적으로 유기화합물을 분해시킬 수 있는 것으로 확인되었다. F^- 도핑 전극이 상대적으로 우수한 산화제 발생 및 유기화합물 분해효과를 보이는 이유는 작은 결정크기로 인한 전극물질의 비표면적 증가와 산소발생과전압 향상이 주원인인 것으로 추정되고 있다 (Amadelli et al. 1999; Cao et al. 2007). 전극의 표면적이 증가하면 반응할 수 있는 활성사이트가 늘어나기 때문에 전기촉매적 성질을 촉진시킨다는 것은 일반적으로 받아들여지고 있는 사실이다 (Amadelli et al. 1999).

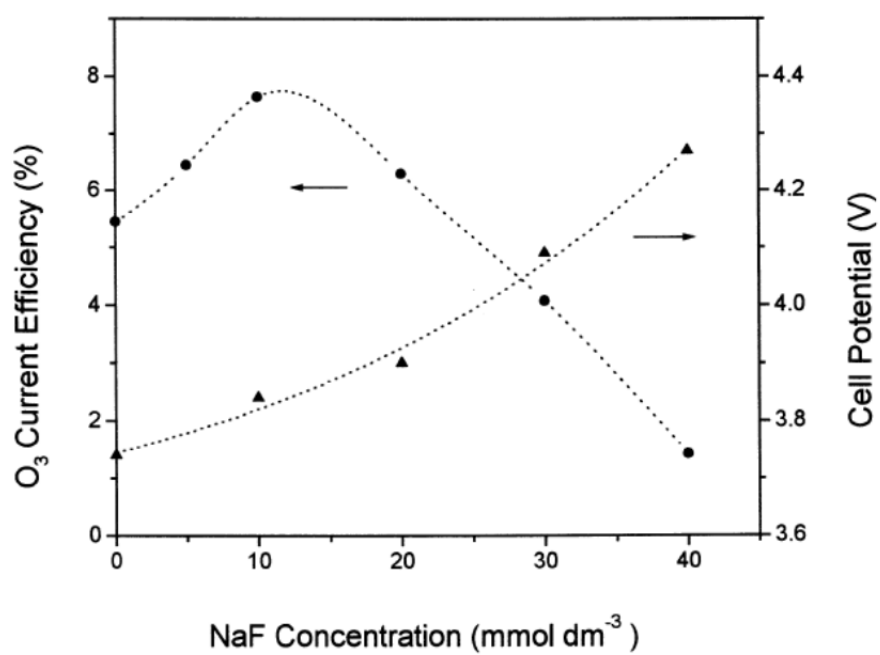


Figure 2.12. Effect of F-doping on O₃ generation and cell potential of PbO₂ electrode in solid polymer electrolyte electrochemical cell (Amadelli et al. 1999)

PbO₂ 성능을 향상시키기 위한 또 다른 개질 방법으로는 증착과정에서 유기물을 첨가하는 방법이 있다. PTFE와 같은 고분자 물질을 Pb(II) 화합물 용액에 첨가하여 PbO₂와 함께 증착시킨다. PTFE 첨가에 의해서는 PbO₂에 소수성 성질이 부여되고, 이로 인하여 PbO₂ 표면에서의 가스 방출과 유기물질과의 상호작용을 도운다. 또한, PTFE는 기관 표면에 대한 PbO₂의 부착을 향상시켜주는 것으로 보고되어 있다 (Bartlett et al. 2002; Tong et al. 2008). 또 다른 예로, Ai 그룹은 이온성 액체 ([bmim]⁺[BF₄]⁻)를 전구체 용액에 첨가하여 PbO₂를 제조 및 개질 하였다. 개질된 PbO₂ 전극은 이온성 액체의 함량이 증가할수록 결정크기가 줄어들면서 표면적은 증가하는 결과를 보였고, 그 결과 *E. coli*의 불활성화 효과가 증가하는 것으로 보고하였다 (Chen et al. 2009).

한편, 여타 물질의 첨가 없이도 PbO₂ 표면구조를 극대화할 수 있다. Figure 2.13은 나노템플레이트를 이용하여 제조한 다공성 PbO₂ 전극의 표면형태를 보여준다. Bartlett 그룹은 PbO₂ 전극의 표면적을 향상시키기 위해 나노 크기의 원 모양 템플레이트를 이용하여 PbO₂를 증착시키는 방법을 제안하였다. 폴리스타이렌 템플레이트가 부착된 기관에 PbO₂를 전기화학적으로 증착시킨 후 톨루엔으로 템플레이트를 제거시키면, 템플레이트 모양으로 기공이 발달한 PbO₂만 남게 된다 (Bartlett et al. 2002). 또 다른 예로, β-PbO₂ 입자를 Pb(II) 화합물 용액에 첨가하여

PbO₂를 전기화학적으로 증착시키는 과정에서도 다공성 PbO₂가 형성되는 것으로 보고된 바 있다 (Casellato et al. 2003).

마지막으로, 전극의 친수성/소수성을 조절하는 것도 PbO₂ 전극의 개질 방법 중 하나가 될 수 있다. Zhao 그룹은 Cu 박막이 코팅된 TiO₂ 나노튜브를 기판으로 불소 레진이 첨가된 Pb(II) 화합물 용액 상에서 전기화학적으로 PbO₂ 전극 (FR-PbO₂/TiO₂-NTs/Ti)을 제조하였다. Figure 2.14는 FR-PbO₂/TiO₂-NTs/Ti 전극과 함께 일반 PbO₂ 전극 (PbO₂/Ti), Ti 나노튜브에 코팅하였지만 불소 레진은 첨가되지 않은 PbO₂ 전극 (PbO₂/TiO₂-NTs/Ti) 그리고 BDD 전극의 유기화합물 처리효과, 산화제 발생정도, 접촉각을 나타내고 있다. 개질되지 않은 PbO₂는 약 65°의 접촉각으로 친수성 특성을 보인 반면, FR-PbO₂/TiO₂-NTs/Ti 전극은 TiO₂ 나노튜브의 표면형태적 특성과 불소 레진의 소수성 성질로 인하여 약 140°의 접촉각으로 초소수성 특성을 보인다. 또한 FR-PbO₂/TiO₂-NTs/Ti 전극은 다른 전극보다 유기화합물 처리 및 ·OH 발생 면에서 효과적인 것으로 나타났다. 이는 PbO₂ 전극 표면에 부착해 있는 ·OH의 탈착을 유도하여 산화력을 촉진시킨 것으로 해석되고 있다 (Zhao et al. 2010).

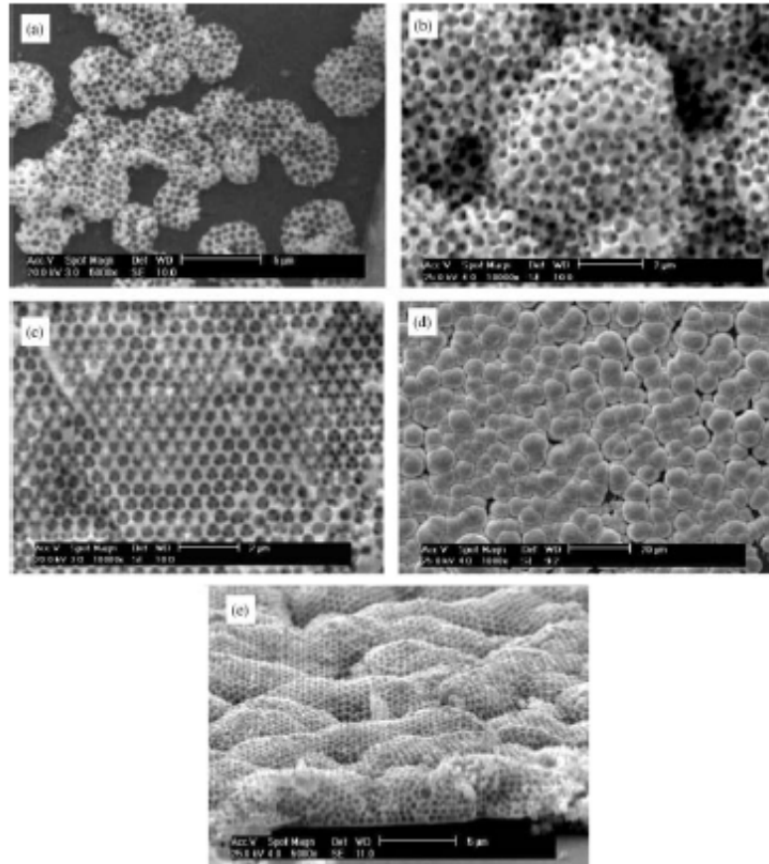


Figure 2.13. SEM images of macroporous PbO_2 deposited using a template of 500 nm polystyrene spheres on an ITO surface. (a), (b), (c): PbO_2 growth process, (d): a non-templated PbO_2 film, (e): cross-sectional image of macroporous PbO_2 film (Bartlett et al. 2002)

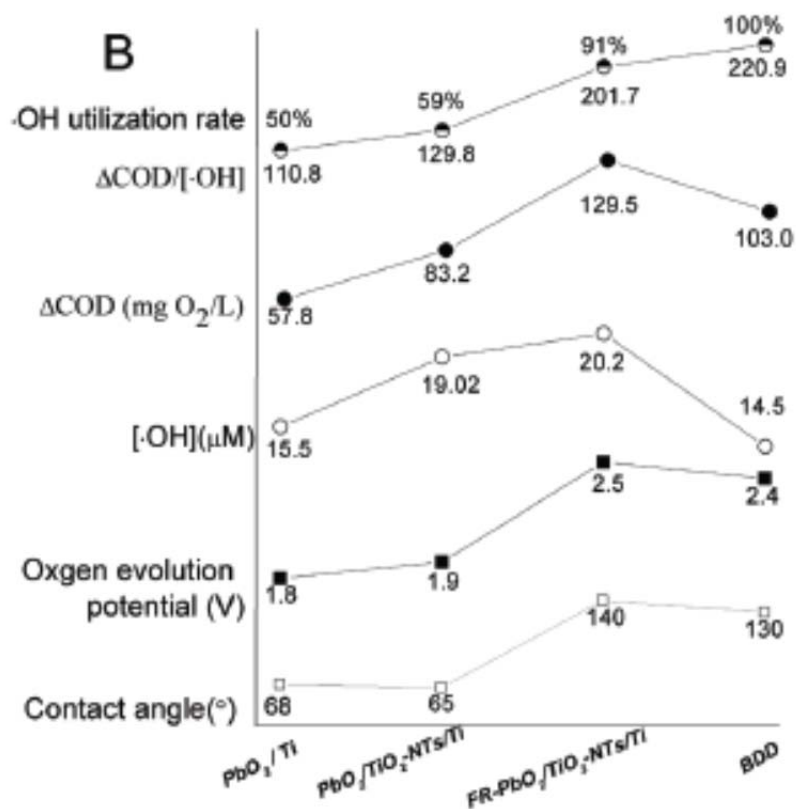


Figure 2.14. Oxidation performance and electrochemical properties of PbO₂/Ti, PbO₂/TiO₂-NTs/Ti, FR-PbO₂/TiO₂-NTs/Ti and BDD electrodes (Zhao et al. 2010)

2.3.1.6. 이산화납 전극의 수처리 적용

PbO₂ 전극은 ·OH과 O₃ 발생에 효과적인 전극이기 때문에 이러한 산화제를 매개로 전기화학적인 유기화합물 처리효과가 높은 것으로 알려져 있다 (Martínez-Huitle et al. 2004; Martínez-Huitle et al. 2008). 최근에는 ·OH 발생 전극으로 BDD 전극이 주목을 받으면서 BDD와 PbO₂ 전극의 유기화합물 분해효과를 비교하는 연구가 많이 수행되었다 (Aquino et al. 2011; Flox et al. 2009; Hmani et al. 2009; Martínez-Huitle et al. 2004; Martínez-Huitle et al. 2008; Panizza and Cerisola 2008; Sirés et al. 2008).

Figure 2.15는 BDD와 PbO₂ 전극을 이용하여 mecoprop 유기화합물 분해성능을 비교하는 선행연구 결과이다. 시간에 따른 COD 제거율과 평균전류효율 변화를 관찰한 결과, BDD 전극이 PbO₂ 전극보다 약 2배 정도 빠른 COD 제거성능을 보였고, 전류효율 면에서도 BDD가 PbO₂보다 월등히 좋은 것으로 나타났다 (Sirés et al. 2008). 이러한 결과는 o-톨루이딘 (o-toluidine), 메틸레드 (methyl red), 실제페수 등 다른 물질을 대상으로 비교하였을 때도 공통적으로 나타났다 (Aquino et al. 2011; Flox et al. 2009; Hmani et al. 2009). PbO₂보다 BDD 전극에서 유기화합물 분해효과가 좋은 이유에 대해서는 실험적으로 밝혀지진 않았으나, Cominellis 그룹의 산화제 발생 모델을 빌어 BDD 전극에서의 약한 ·OH 결합이 상대적으로 강한 산화력을 가져왔다고 해석되고 있다.

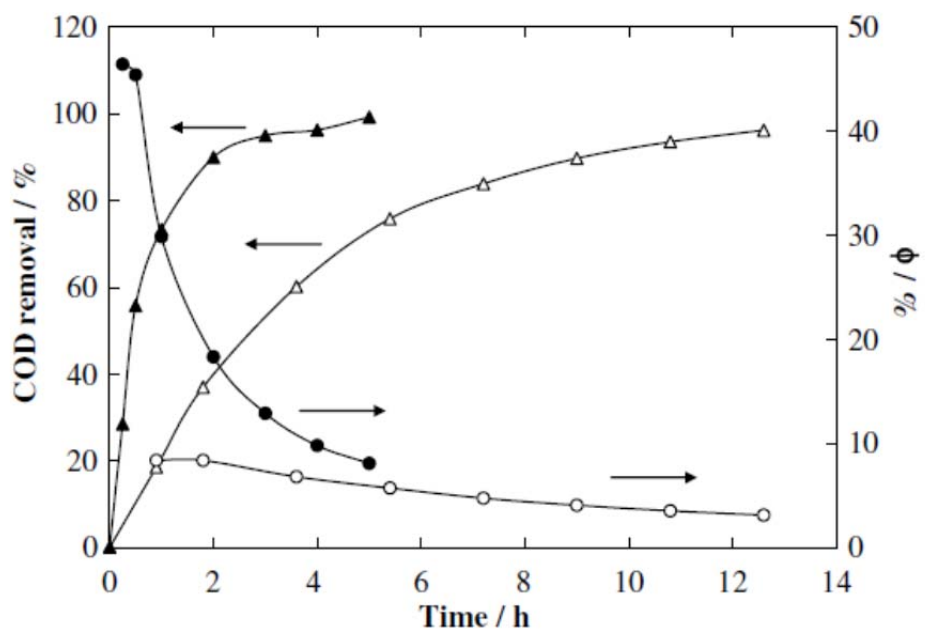


Figure 2.15. COD removal (Δ , \blacktriangle) and current efficiency (\circ , \bullet) in electrochemical incineration of MCPP solution; 178 mg dm^{-3} mecoprop (MCPP) + 0.1 M HClO_4 , 1.0 A , room temperature, $300 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$ of flow rate, Anode: Ti/PbO_2 (Δ , \circ), BDD (\blacktriangle , \bullet) (Sirés et al. 2008)

Figure 2.16는 PbO_2 의 전기화학적 산화반응에서 $\cdot\text{OH}$ 을 제외한 O_3 만이 유기화합물 분해에 미치는 영향을 간접적으로 보여주는 결과이다. 1번 곡선은 산화전극 영역과 환원전극 영역으로 나뉜 전기화학 반응기에서 유기화합물을 산화전극 구역에 주입하여 직접적으로 처리했을 때의 농도변화를 나타내고 있다. 2번 곡선은 산화전극 구역에서 발생하는 오존을 포집하여 외부 용기에 있는 유기화합물을 처리시킨 결과이며, 3번 곡선은 산화전극 구역에서 발생하는 오존을 유기화합물이 존재하는 환원전극 구역으로 흘러 $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 에 의한 시너지 효과를 나타내고 있다. 1번 결과에서는 $\cdot\text{OH}$ 이 발생과 함께 바로 유기화합물을 공격할 수 있지만, 2번 결과에서 $\cdot\text{OH}$ 은 불안정성 때문에 포집과정에서 모두 소진되었다고 볼 수 있다. 그럼에도 불구하고 1, 2번 결과 사이에 초기 유기화합물 분해 정도에서 큰 차이가 없다는 점으로 미루어 보아, PbO_2 전극의 산화과정에서는 $\cdot\text{OH}$ 보다는 O_3 이 주로 유기화합물 분해과정에 관여한다고 볼 수 있다. 전류인가 시간이 길어지면서 2번이 1번에 비하여 분해효과가 정체되는 것은 O_3 이 중간산물의 부반응에 참여하기 때문에 나타나는 결과로 해석되고 있다. 한편, 유기화합물 분해효과가 촉진된 3번 결과는 O_3 이 H_2O_2 와 반응하면서 추가적으로 $\cdot\text{OH}$ 을 생성시키기 때문인 것으로 해석되었다 (Amadelli et al. 2000).

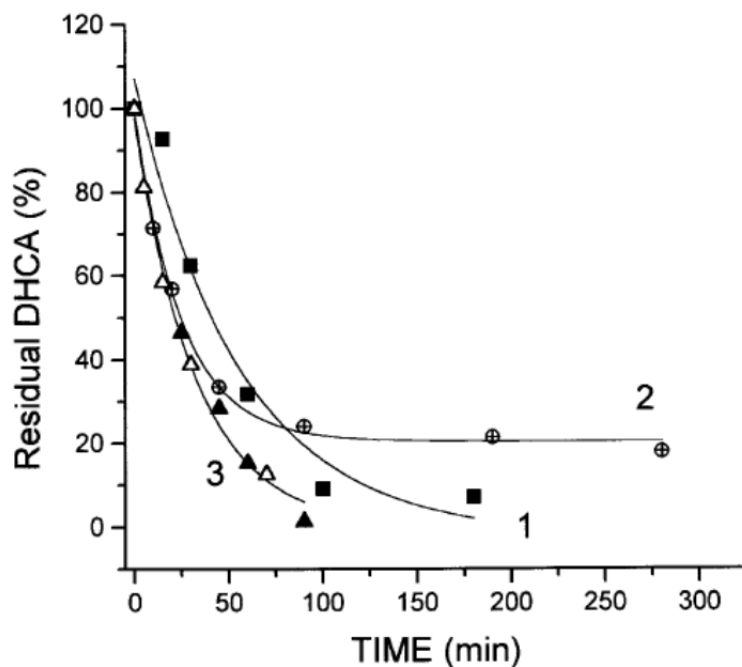


Figure 2.16. Electrochemical oxidation of *trans*-3,4-dihydroxycinnamic acid ($0.05 \text{ mmol dm}^{-3}$), (1) direct electrolysis method at 50 mA/cm^2 , (2) external-cell chemical oxidation with O_3 electrogenerated on PbO_2 with a current efficiency of 6-7% at 50 mA/cm^2 and 22°C , (3) oxidation in cathodic compartment by $\cdot\text{OH}$ generated by $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ reaction (using O_3 gas produced at the PbO_2 anode) (Amadelli et al. 2000).

PbO_2 를 이용한 유기화합물 처리 연구에서는 전극물질 외에 다른 인자의 영향에 대해 조사되기도 하였다. 그 결과, 대체적으로 유기화합물은 상대적으로 높은 전류, 전압세기와 낮은 pH, 높은 온도 조건 상에서 잘 분해되는 것으로 보고되었다 (Samet et al. 2010; Samet et al. 2006). 유기화합물이 잘 분해되는 조건 중, 전류 및 전압세기와 pH 조건은 O_3 이 잘 발생하는 조건에 부합한다. 하지만 O_3 이 상대적으로 낮은 온도 조건에서 잘 발생된다는 점 때문에 결과의 해석에 한계가 있다 (Foller and Tobias 1982).

2.3.2. 붕소도핑다이아몬드 (boron doped diamond)

2.3.2.1. 도핑다이아몬드의 종류와 제법

도핑이 되지 않은 다이아몬드는 5 eV 이상의 상당히 큰 밴드갭 (bandgap)을 가지고 있어 전기화학적으로 절연체에 가깝고 전극물질로 사용할 수 없다. 하지만, 다이아몬드에 특정 물질을 소량 도핑함으로써 전도성을 부여할 수 있다. 현재까지 다이아몬드 전극의 도핑제로써 가장 많이 사용되고 있는 물질은 보론이며, 보론으로 도핑된 다이아몬드는 p-type 반도체의 특성을 보인다. 한편, 인이나 질소로 도핑된 다이아몬드는 n-type 반도체의 특성을 보이는 것으로 보고되어 있다 (Nesladek 2005).

도핑다이아몬드를 합성하는 대표적인 방법으로는, 박막 형태의 도핑다이아몬드를 만드는 방법인 화학증기증착법 (chemical vapor deposition, CVD)과 입자 형태의 도핑다이아몬드를 만드는 방법인 고온고압법 (high pressure high temperature, HPHT)이 있다. Figure 2.17은 현재까지 보고되고 있는 CVD, HPHT로 제조된 다양한 형태의 다이아몬드 전극들을 보여주고 있다.

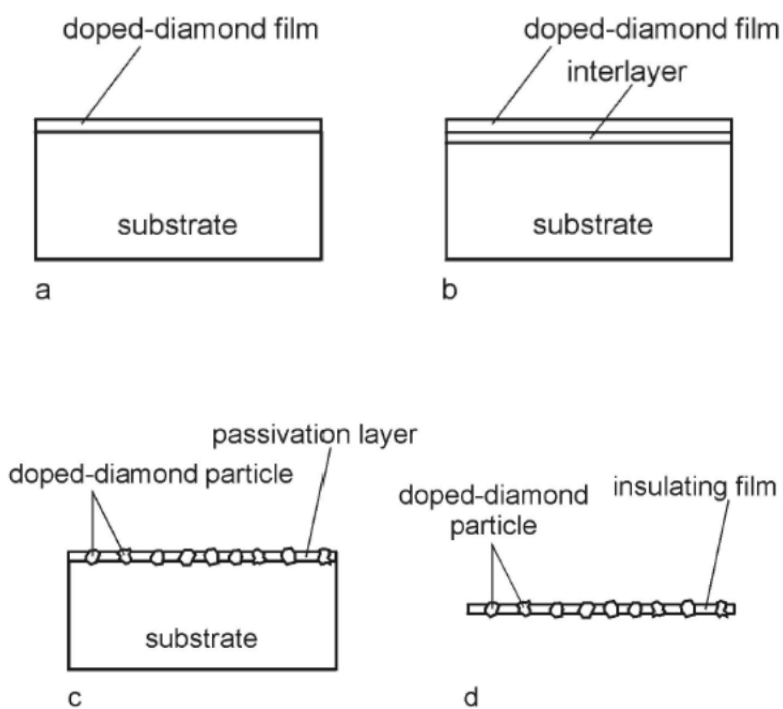


Figure 2.17. Different types of diamond electrodes currently in use: (a) thin film type without interlayer between substrate and diamond film, b) thin film type with interlayer between substrate and diamond film, c) particle type, particles immobilized in conducting substrate with passivated surface, d) particle type, particles immobilized in an insulating film (Kraft 2007)

금속산화물 전극처럼 도핑다이아몬드 박막도 전도성 기판 위에 증착시켜 제조하고, 이를 위해 플라즈마 CVD 기술이 보편적으로 이용된다. 다이아몬드를 코팅하기에 앞서, 기판의 전처리 과정이 필요하다 (Fryda et al. 2003; Fryda et al. 2001). 한 가지 중요한 전처리 단계로서 나노 다이아몬드 입자로 표면을 활성화시키는 단계를 거쳐야 한다. 전처리를 통해 기판 표면에 흡착된 작은 다이아몬드 결정들은 CVD 공정에서 다이아몬드 필름이 성장할 수 있는 핵생성 지점으로서의 역할을 한다 (Fryda et al. 2003). 전처리 과정에서 기판은 나노 다이아몬드 서스펜션 상에서 초음파처리를 통해 연마한다.

도핑다이아몬드의 원료는 이송가스로 사용되는 수소가스와 탄소원료가 되는 메탄 ($0.5\% - 3\% \text{CH}_4 \text{ in } \text{H}_2$) 및 아세톤/메탄 혼합물, 그리고 도핑제를 함유하는 가스들로 구성된다 (Yano et al. 1998). 준비된 원료가스는 전자파 및 고온필라멘트 ($2200 - 2800^\circ\text{C}$)를 이용하여 플라즈마 형태로 활성화된다 (Fryda et al. 2003; Fryda et al. 2001; Schäfer et al. 2006). 다이아몬드 막 합성 과정에서 기판 온도는 약 $750 - 825^\circ\text{C}$ 를 유지되어야 하고, 일반적인 다이아몬드 형성 속도는 $0.2 - 0.3 \mu\text{m/h}$ 이다 (Fryda et al. 2001). 일반적으로 완성된 다이아몬드 박막 두께는 $1 - 10 \mu\text{m}$ 사이이지만, 그 이상의 두께도 합성 가능하다. 다이아몬드 박막은 나노 및 마이크로 결정 구조를 보이며, 표면은 거친 편이다.

도핑다이아몬드 증착을 위한 기판으로는 일반적으로 단결정이나 다결정의 실리콘이나 티타늄 (Ti), 탄탈륨 (Ta), 텅스텐 (W), 몰리브덴 (Mo), 나이오븀 (Nb)과 같은 금속물질을 사용한다. 나이오븀은 고온의 수소기체 환경에서도 안정성이 좋아 금속계열 기판으로 가장 적합한 물질이며, 물질 구조의 변화가 가장 적다. 다이아몬드를 금속기판에 증착시키면 다이아몬드 층이 기판표면에 잘 부착되고, 기판표면이 기체 원료 내 수소로부터 보호받도록 금속카바이드와 같은 중간층이 형성되게 된다 (Nebel and Ristein 2003). 실리콘을 기판으로 사용하면 다이아몬드 필름을 보다 완벽하고 거의 기공이 없도록 제조할 수 있다. 또한, 도핑다이아몬드를 실리콘에 증착하게 되면 내부층이 형성되지 않는다는 장점도 있다 (Nebel and Ristein 2003). 하지만 실리콘은 깨지기 쉬운 뿐만 아니라 가격이 비싸다는 현실적인 제약이 있다. 게다가, 실리콘 기판은 크게 생산되지 않기 때문에 금속기판을 사용하게 되면 -m^2 이상의 대형 전극까지 생산할 수 있는 가능성이 있다. 따라서 실리콘 기판 보다는 금속 기판이 현재까지 보다 선호되고 있다. 금속 및 실리콘 외에 적용 가능한 기판물질로는 흑연, 유리상 탄소 (glassy carbon), 탄소섬유와 같은 탄소계열 기판이 있다 (Goeting et al. 1998; Nebel and Ristein 2003). CVD 박막 다이아몬드 전극은 탄소기판의 성질을 변화시켜 매우 다양한 방법으로 다이아몬드 전극을 개질할 수 있다.

한편, 기판의 지지가 필요 없는 프리스탠딩 도핑다이아몬드 필름도 제조할 수 있다. 프리스탠딩 다이아몬드는 기존 기판에 다이아몬드를 증착시킨 후, 화학적 에칭 등을 통해 기판을 제거하여 제조된다. 단결정 도핑다이아몬드의 제조 역시 CVD 방법을 통해 가능하다. 이를 위해 비전도성 단결정 다이아몬드가 CVD 박막 증착을 위한 기판으로 사용된다 (Martin et al. 1999; Van De Lagemaat et al. 1999).

박막 형태가 아닌 입자 형태의 다이아몬드 전극도 역시 중요한 형태의 전극이다. 다이아몬드 입자 전극은 약 100에서 200 μm 크기의 HPHT 방법으로 합성된 다이아몬드 입자를 기판에 고정하여 제조할 수 있다. 다이아몬드 입자를 기판에 고정하기 위해선 다이아몬드 입자 간 사이의 공간이 피막에 의해 보호되어야 하는데, 여기에는 무기물질이나 불화유기물이 사용된다. 이와 같이 제조된 입자 형태의 다이아몬드 전극은 박막 형태의 다이아몬드 전극처럼 사용할 수 있다 (Cięciwa et al. 2006).

한편, 다이아몬드 입자를 절연성 기판 사이에 삽입하는 제조법도 가능하다 (Kraft 2007). 이러한 경우에는 기판이 매우 얇아야 하고 다이아몬드 입자가 기판의 양쪽면에 노출되어야 한다. 이와 같이 제조된 전극은 이극성 전극 (bipolar electrode)으로 사용 가능하다.

2.3.2.2. 도핑다이아몬드 전극의 물리화학적 특성

다이아몬드는 $1 \times 10^4 \text{ kg mm}^{-2}$ 의 높은 강도와 $2600 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 의 높은 열전도성과 $2200 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 의 높은 전자이동도와 $1600 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 의 높은 홀이동도를 갖는 흔치 않은 물질로 잘 알려져 있다. 반면, 5.45 eV의 밴드갭을 갖는 비도핑 다이아몬드는 약 $10^{20} \Omega \text{ cm}$ 의 저항을 갖는 절연체이다.

보론은 0.37 eV의 낮은 전하운반 활성화에너지 (charge carrier activation energy)를 갖기 때문에 전도성 다이아몬드 전극을 제조하는데 가장 널리 사용되고 있는 도핑제이다. 보론 도핑은 일반적으로 p-type 반도체의 특성을 부여하는 반면, 보론을 낮은 농도로 도핑시키게 되면 n-type 반도체의 특성이 부여되기도 한다. 또한, 보론이 과량 도핑된 다이아몬드 전극을 듀테륨 플라즈마로 처리하면 p-type에서 n-type 특성으로 바뀌는 것으로 확인된 바 있다 (Nesladek 2005). 낮은 도핑 레벨에서 다이아몬드는 외인성 반도체 (extrinsic semiconductor)와 같은 특성을 보이는 반면, 높은 도핑 레벨에서는 반금속과 같은 특성을 보인다. 다이아몬드 막을 보론으로 도핑하기 위해선 증착 과정에서 보론을 포함하고 있는 물질이 원료기체에 첨가되어야 한다. 도핑제로는 diborane이나 trimethyl borane 등이 사용된다 (Nebel and Ristein 2003).

하지만, 보론 외에 다른 도핑제 역시 사용 가능하다. 1.6 - 1.7 eV의

전하운반 활성화에너지를 갖는 질소도핑 (Chen et al. 2001; Eaton et al. 2002), 0.6 eV의 인도핑 (Eaton et al. 2002; Nesladek 2005), 그리고 황도핑 (Eaton et al. 2002; Vaddiraju et al. 2004)은 n-type 반도체의 특성을 부여한다. 황은 보론이 첨가되었을 때만 함께 도핑제로 사용할 수 있다. 질소도핑에는 암모니아 및 질소가스가 사용되고, 인도핑에는 PH_3 , 그리고 황도핑에는 H_2S 가 사용된다.

도핑 다이아몬드 전극의 전도성은 도핑레벨에 의해 좌우된다. BDD 전극의 저항은 보통 5 - 100 $\text{m}\Omega$ 정도 된다. 그리고 일반적으로 제조되고 있는 다이아몬드 전극 내에서의 보론 도핑 농도는 500 - 10,000 ppm 또는 10^{19} - $10^{21} \text{ atoms}\cdot\text{cm}^{-3}$ 정도 된다 (Fryda et al. 2003; Nebel and Ristein 2003). 흥미롭게도, BDD는 매우 낮은 온도에서는 도핑레벨에 따라 초전도성을 보이는 것으로 보고된 바 있다 (Mareš et al. 2007).

Pleskov 그룹에 의해 도핑다이아몬드 전극이 전기화학 분야에 소개된 이후 (Pleskov et al. 1993), 다이아몬드 전극의 수계에서의 전기화학적 반응이 주요하게 연구되어 왔다. 가장 눈에 띄는 다이아몬드 전극의 전기화학적 특성은 매우 높은 산소, 수소발생과전압이다 (Beck et al. 1998; Martin et al. 1996). Figure 2.18은 0.2 M H_2SO_4 조건에서 수소 및 산소 발생 영역에서 다이아몬드 전극과 백금 전극의 순환 전압-전류 그림을 나타낸다. 도핑다이아몬드 전극은 매우 높은 과전압으로 약 3.5 V에

달하는 넓은 전위창 (potential window)이 생성되고, 수계 전해질에서 다양한 전기화학 반응을 관찰하는데 용이하다. 다이아몬드의 높은 과전압은 산소발생뿐만 아니라 할로젠 원소 (I, Br, Cl)의 산화과정 및 환원과정에서도 관찰된다 (Vinokur et al. 1996). 즉, 반응중간산물의 흡착을 통해 발생하는 전기화학 반응은 다이아몬드 전극에서 높은 과전압을 보인다. 이러한 특성은 금, 백금, 금속산화물 형태의 DSA[®] 전극과 차별되는 특성이다.

그 외에도, 다이아몬드 전극은 기존의 금속 및 금속산화물 전극과 비교하여 전도도가 매우 작다. 또한, 산소 및 수소가 발생하는 과정에서 표면에서의 산화물 형성 및 환원반응이 결여되어 있다는 점에서 차이가 있다. 다이아몬드 전극의 전기화학적 특성은 도핑정도, 표면처리 여부, 비다이아몬드 탄소량에 의해 좌우된다.

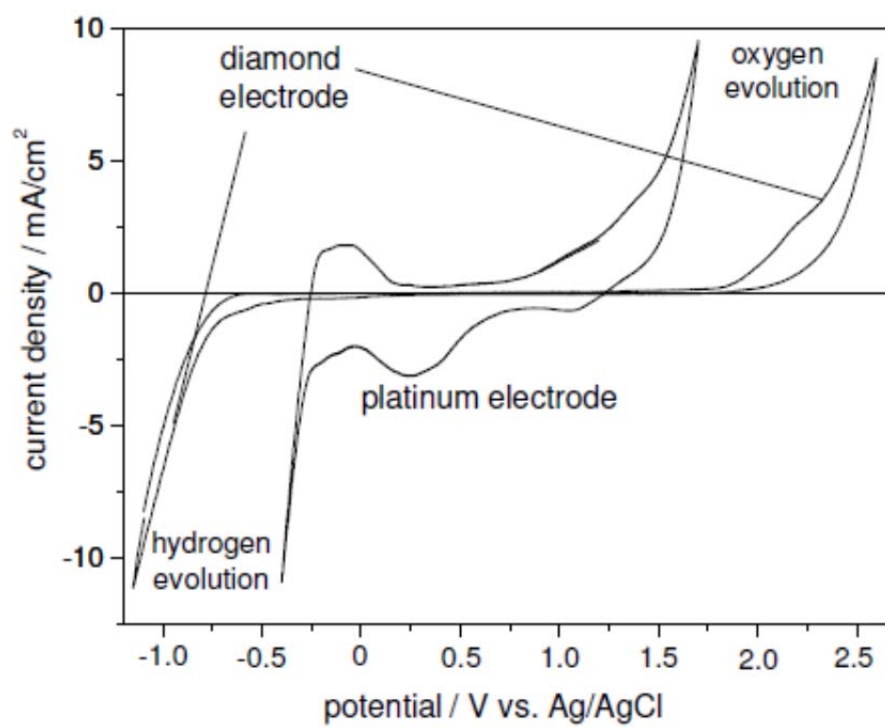


Figure 2.18. Cyclic voltammogram of Pt and diamond electrode (0.2 M H₂SO₄, $\nu=100$ mV/sec) (Kraft 2007)

2.3.2.3. 도핑다이아몬드 전극의 개질

다이아몬드 전극은 수소종단 표면을 갖고 있는데, 이는 증착 공정에서 대기 상에 수소가 포함되어있기 때문이다. 이러한 특성으로 인하여 전극표면이 자연적으로 소수성을 갖는다 (Nebel and Ristein 2003; Swain et al. 1998). 표면의 수소가 공기 중의 산소로 점차 치환되기는 하지만, 수소종단표면으로 인하여 다이아몬드 전극이 공기 상에서 몇 달 정도는 안정적으로 버틸 수 있다. 수계 전해질 상에서 다이아몬드 전극의 수소종단표면은 전기화학적 산화과정 (e.g. 산소발생)을 통해 산소종단표면으로 변한다 (Martin et al. 1999; Nebel and Ristein 2003). 산소종단 다이아몬드 표면은 친수성 경향을 보여주는 것으로 확인된 바 있다 (Martin et al. 1996). 산소종단표면으로 변해버린 다이아몬드 전극은 산성계열의 수계 전해질에서 환원처리를 하면 원래대로 수소종단표면으로 돌아올 수 있다 (Salazar-Banda et al. 2006).

일반적으로 새로 만들어진 다이아몬드 전극은 약간의 비다이아몬드 sp^2 -탄소 불순물을 지니고 있다 (Mahé et al. 2005; Martin et al. 1999). sp^2 -비다이아몬드 탄소량이 증가하면 수계 전해질 상에서 수소와 산소발생 사이의 전위창이 줄어드는 문제가 생긴다 (Mahé et al. 2005; Pleskov et al. 1993). 이러한 불순물들은 수계 전해질 상에서 산화적 처리를 함으로써 제거할 수 있다 (Beck et al. 1998; Mahé et al. 2005). 불순물의 존재는

다이아몬드 전극의 순환전압-전류 곡선에서 산소발생 영역 이전에 산화전류피크가 나타나는 것을 통해 확인할 수 있다. 전류피크의 높이는 스캔수가 거듭될수록 점차 감소하게 되고, 3번째 스캔에서는 거의 나타나지 않는 것으로 확인되었다 (Fryda et al. 2001; Martin et al. 1999).

도핑다이아몬드 전극의 표면 개질의 다른 방법으로는 플라즈마 처리가 있다. 수소플라즈마 처리는 도핑 다이아몬드 표면을 수소종단 표면으로 바꾸어 놓는다 (Rao et al. 1999). 반대로, 산소플라즈마 처리는 산소가 포함된 작용기가 전극표면에 결합하게 한다 (Notsu et al. 2000). 산소플라즈마로 좀 더 오랫동안 처리하면 다이아몬드 표면이 플라즈마 에칭되는데, 이는 다공성 알루미늄 마스크를 이용하여 다이아몬드 표면을 벌집 모양의 나노구조로 식각하는데 사용된 바 있다 (Masuda et al. 2000). 또 다른 예로, $\text{CF}_4\text{-He}$ 기상에서 8 μbar 로 5분 동안 플라즈마 처리를 하면 플루오르화 다이아몬드 표면이 형성된다 (Masuda et al. 2000). 플루오르화 다이아몬드 표면은 초소수성 특성을 보이고, 그로 인하여 수소발생과전압이 1 V 이상으로 증가하여 결과적으로 전위창이 넓어지게 된다 (Sine et al. 2003). 보고된 바에 따르면, 전위창은 5 V 이상까지 나타난다 (Ferro and De Battisti 2003). 플루오르화 다이아몬드 전극은 금속물질의 증착이나 질산염의 환원반응 같이 낮은 음전위가 요구되는 반응을 위한 환원전극으로 제안된 바 있다 (Sine et al. 2003).

다른 물질을 박막으로 다이아몬드 전극에 증착시키는 것도 개질 방법이 될 수 있다. 코팅 박막 물질로는 SnO₂ (Hyde et al. 2002), 산화코발트 (Spataru et al. 2003), 나노크리스탈 ZnO (Chatterjee and Foord 2006), TiO₂ 필름 (Manivannan et al. 2005) 등이 있다. 특히, 산화코발트는 산소 발생과 환원에 대해서 우수한 촉매적 활성을 가지고 있다 (Spataru et al. 2003).

2.3.2.4. 도핑 다이아몬드 전극의 수처리 적용

도핑다이아몬드 전극은 특별한 전기화학적 특성으로 인하여 다양한 적용이 가능하다. 특히, 도핑다이아몬드 전극을 이용한 전기화학적 수처리 기술은 가장 집중적으로 연구되고 있는 분야 중 하나이다.

BDD 전극에 의해 발생된 $\cdot\text{OH}$ 은 수중에 녹아있는 유기오염물을 CO₂와 H₂O로 완전하게 분해시킬 수 있다 (Fryda et al. 2003; Fryda et al. 2001; Panizza and Cerisola 2009). 이 때, 다이아몬드 전극 표면까지 유기물의 물질전달 과정이 율속단계가 아닌 한은 전류효율은 거의 100%에 이른다. 이러한 결과는 과량의 유기물이 다이아몬드 전극 표면 인근에 존재하면서 전기화학적으로 발생되는 모든 $\cdot\text{OH}$ 과 반응하는 것으로 해석되고 있다. 유기물을 CO₂까지 완전히 분해시키기 위해선 $\cdot\text{OH}$ 이 발생될 수 있을 정도의 충분히 높은 전압이 인가되어야만 한다. 만약

낮은 전압이 인가되면 간단한 전자전달만 포함하는 반응이 일어날 뿐이다. 또한, 낮은 전압 영역에서는 몇몇 유기물질이 전극표면 오염을 유발하는 고분자 물질로 변환되기도 한다. 다이아몬드 전극을 이용한 메탄올과 벤질알코올의 전기화학적 산화 비교에서 메탄올과 달리 벤질알코올은 상대적으로 낮은 전압에서 전극표면을 오염시키는 것으로 확인되었다 (Chang et al. 2006). 높은 전압을 인가하면 'OH이 발생되면서 전극표면에 형성된 오염층을 제거할 수 있다. 한편, 'OH 간의 결합으로 과산화수소가 발생하는 부반응은 유기물 분해 효율을 떨어뜨리는 것으로 추정되고 있다.

만약, 유기오염물이 물에 녹지 않고 기름-물 에멀전이나 그와 비슷한 형태로 존재하면, 전기화학적 산화과정에서 문제점이 발생할 수 있다. 윤활유에 의해 오염된 물이 이와 같은 경우에 속한다. 전기화학적으로 발생된 산화제와 기름이 충분치 않은 접촉으로 인하여 매우 낮은 COD 제거 속도를 야기한다 (Taylor et al. 2003).

한편, 원치 않는 부산물이 생성되는 것도 또 다른 문제점이다. 'OH에 의한 아민의 산화과정에서는 COD 제거와 함께 질산염이나 아질산염이 생성되는 것으로 보고된 바 있다 (Kraft et al. 2003). 전기화학적 COD 제거 과정에서 암모니아와 아질산염이 일차적으로 생성된다. 그 다음 산화과정에서는 암모니아와 아질산염의 농도가 점차적으로 줄어드는

반면, 질산염의 농도가 증가한다. 이는 $\cdot\text{OH}$ 에 의해 아민의 첫 번째 탄소 원자가 산화되면서 암모늄 이온을 떨어뜨리기 때문에 나타나는 결과이다.

또 다른 예시는 염화이온이 존재하는 물에서의 유기물 산화이다. COD 제거는 높은 전류효율로 달성될 수 있다. 염화이온이 수중에 존재하기 때문에 총 염소계 유기물을 나타내는 인자인 AOX가 COD의 초기 감소 단계에서 형성된다. 하지만, 결국 염소계 유기물 역시 $\cdot\text{OH}$ 에 의해 제어된다. 그러므로, COD 감소의 마지막 단계에서는 AOX 레벨 역시 감소한다. 한편, 염화이온의 농도는 전체 전기산화 공정을 통해 최종적으로 매우 낮은 농도까지 감소한다. 이는 염소산염이나 과염소산염과 같은 염소-산소 화합물이 형성된 것으로 밖에 설명할 수 없다 (Kraft et al. 2003). 그러므로, 원치 않는 부산물이 전기화학적 유기화합물 처리 과정에서 형성될 가능성이 존재한다.

BDD 전극을 이용한 전기화학 공정은 질산염, 아질산염, 시안화물과 같은 무기오염물로 오염된 수자원 처리에도 유용하게 사용될 수 있다 (Kraft et al. 2003). 질산염과 아질산염을 처리하는 경우에는 BDD 전극을 통한 환원반응을 이용한다. 용액의 pH에 따라 질산염이 환원되는 동안 아질산염, 암모니아, 질소 가스 등과 같이 다양한 산물이 생성된다. 이때 수소 발생은 부반응으로 경쟁적으로 일어난다. 전류효율은 10 - 30%로 유기오염물의 전기화학적 분해와 비교하여 그다지 높은 편은

아니다 (Levy-Clement et al. 2003).

2.3.3. 이산화 주석 (SnO_2 , tin dioxide)

SnO_2 전극은 3.5 eV의 밴드갭을 갖는 n-type 반도체로, 저항이 매우 강해 전극물질로 쓰기 용이하진 않다. 하지만, 다이아몬드 전극과 마찬가지로 특정 물질로 도핑함으로써 전도성을 향상시킬 수 있다. 도핑물질로는 대표적으로 안티몬 (Sb)이 가장 많이 사용되고 있다 (Hsu and Ghandhi 1980a; Hsu and Ghandhi 1980b; Jarzebski and Marton 1976; Kötzt et al. 1991). Sb- SnO_2 전극은 높은 전도성과 약 1.9 V (vs. SHE)에 달하는 높은 산소발생과전압을 갖고 있어 수중 오염물 제어를 위한 전극으로 적합한 특성을 가지고 있다. 실제 산화제 발생 연구에서 IrO_2 및 Pt 전극과 비교하여 상대적으로 높은 $\cdot\text{OH}$ 발생을 보였으며 (Comninellis 1994), 폐수처리 연구에서도 Pt 전극보다 효과전인 TOC 감축 및 페놀 제거에 효과적인 것으로 보고되었다 (Comninellis and Pulgarin 1993; Kötzt et al. 1991; Li et al. 2005; Pulgarin et al. 1994).

하지만, SnO_2 전극은 산화제 발생 및 오염물 제어에 대한 잠재성이 확인되었음에도 불구하고, 짧은 수명과 같은 결정적 결함으로 인하여 현재 상업적으로는 거의 이용되지 않고 있다 (Correa-Lozano et al. 1997; Lipp and Pletcher 1997). SnO_2 의 수명을 연장하기 위하여 IrO_2 층을 Ti

기관과 $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$ 층 사이에 삽입하거나, Pt을 $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$ 층에 함께 첨가하는 등 여러 가지 방법이 시도되었으나, 다른 전극물질들과 견주어 사용할 만큼 개질 효과가 현재까진 충분치 않다 (Correa-Lozano et al. 1997; Zanta et al. 2003).

제 3 장 연구 방법

3.1. 시약 제조

실험에는 oxalic acid ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$), lead(II) nitrate ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$), nitric acid (HNO_3), dihydrogen potassium phosphate (KH_2PO_4), sodium hydroxide (NaOH), N,N-dimethyl-4-nitrosoaniline (RNO, $\text{ONC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$), potassium indigo trisulfonate ($\text{C}_{16}\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_{11}\text{S}_3\text{K}_3$), phosphoric acid (H_3PO_4), sodium dihydrogen phosphate (NaH_2PO_4), potassium chloride (KCl), potassium ferricyanide(III) ($\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$)가 사용되었으며, 모두 알드리치사 (Aldrich Co.)로부터 초고순도의 제품을 구입하여 정제 없이 사용하였다. PbO_2 전극 증착에 사용된 Pb(II) 화합물 용액 ($0.5 \text{ M Pb}(\text{NO}_3)_2 + 0.01 - 1 \text{ M HNO}_3$)과 산화제 발생 실험에 사용된 전해질 용액 ($0.2 \text{ M KH}_2\text{PO}_4$), 그리고 산화제 검출에 사용된 stock 용액 등 실험에 사용된 모든 용액은 3차 증류수 (Milli-Q Direct 8, USA)를 사용하여 제조하였다.

3.2. 전극 제조 및 준비

3.2.1. 이산화 납 (PbO_2) 전극 제조

모든 실험에 사용된 PbO_2 전극은 정전류전기증착법 (galvanostatic electrodeposition)으로 제조되었는데, 정전류전기증착법은 기판 재료를 산화전극으로 사용하여 기판에 일정 시간 동안 정전류를 가하여 전극물질을 코팅시키는 방법이다.

Figure 3.1은 전기화학적 증착법을 이용한 PbO_2 전극 제작 과정을 나타내고 있다. PbO_2 전극 제작 과정은 크게 기판의 전처리 과정과 PbO_2 증착과정으로 나뉜다. PbO_2 를 증착하기에 앞서 PbO_2 가 기판 표면에 좋은 접착성을 갖도록 하기 위하여, 기판 재료는 연마과정 (polishing)과 식각과정 (etching)을 거쳐 전처리 하였다 (Vercesi et al. 1991). 기판재료로는 주로 Ti 호일 ($3\text{ cm} \times 2\text{ cm} \times 0.025\text{ cm}$)을 사용하였다. Ti 호일은 600# 사포로 연마한 후, 10%의 끓는 옥살산 (oxalic acid) 상에서 5분 동안 식각하여 전처리 하였다. 전처리 과정을 거친 Ti 호일은 증류수로 세척하고 N_2 가스로 건조시켰다. 그리고 PbO_2 가 Ti의 한쪽 면에만 증착되도록 나머지 한쪽 면은 에폭시 레진으로 코팅하였다.

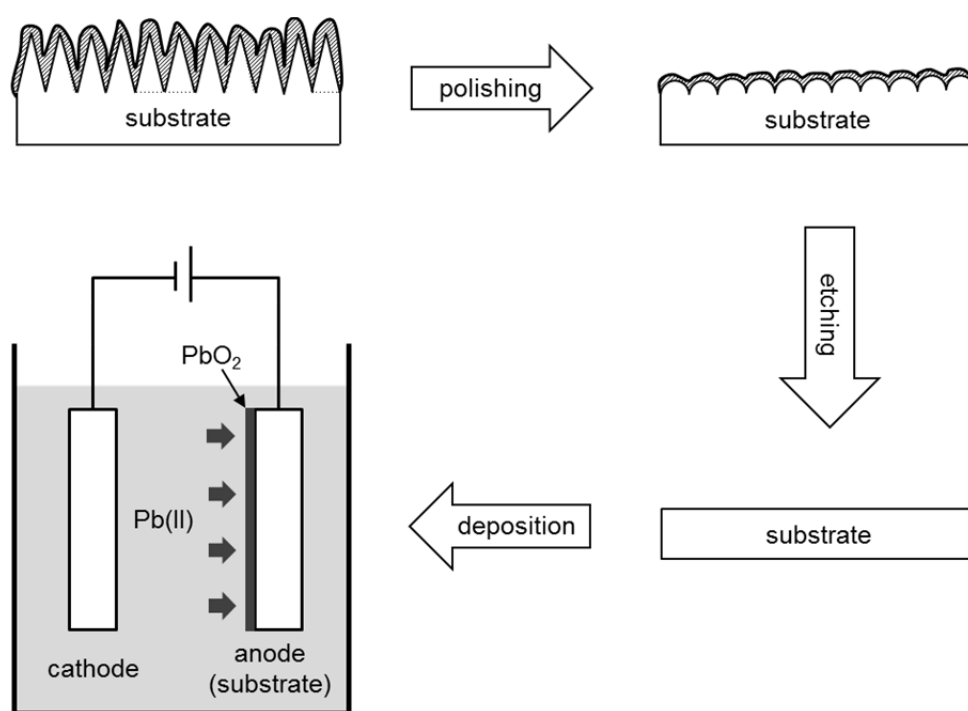


Figure 3.1. Schematic process of PbO_2 electrode preparation by the electrodeposition method.

PbO₂ 증착을 위한 전해셀로는 2극의 비분리성 전해셀 (non-divided electrochemical cell, 100 mL)을 사용하였다. 전처리를 마친 Ti 기판을 산화전극으로 사용하였고, 스테인리스스틸 (SUS316)은 환원전극으로 사용하였다. 산화전극과 환원전극 간의 거리는 2.5 cm로 유지시켰다. 전류 인가를 위해 DC power supply (UDP-150I, Unicorn Tech Co., Korea)를 사용하였으며, 일정한 온도 유지가 필요한 경우에는 항온조 (Model RW-2025G, JEIO Tech, Korea)를 사용하였다.

증착조건에 따른 PbO₂ 전극의 물리화학적 특성의 영향을 알아보기 위하여, PbO₂ 전극은 임의적으로 선정한 표준증착조건으로부터 각각의 증착 인자를 하나씩 조절하여 제조하였다: 증착 시간 (1–90 min), 전류 밀도 (0.5–50 mA/cm²), 온도 (5–65°C), HNO₃ 농도 (0.1–1.0 M), 기판물질 (Ti, Nb). PbO₂ 전극의 표준증착조건은 0.5 M Pb(NO₃)₂ + 0.1 M HNO₃의 전구체 용액에서 20 mA/cm²의 전류를 25°C에서 10분 동안 인가하는 것으로 선정하였다. 증착을 마친 PbO₂ 전극은 증류수로 세척한 후, N₂ 가스로 건조시켰다.

증착전류밀도의 영향을 알아보는 실험에서는, PbO₂ 증착량의 영향을 배제하기 위하여 동일한 전하량 ($Q = 12 \text{ C/cm}^2$)이 가해지도록, 전류밀도와 함께 증착시간도 조절하여 전극을 제조하였다 (0.5 mA/cm², 400 min; 5 mA/cm², 40 min; 20 mA/cm², 10 min; 50 mA/cm², 4 min). 제조된 Ti/PbO₂ 전극

저항은 대체로 $1.0 - 3.6 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 범위에 분포하는 것으로 확인되었다.

기관물질의 영향을 알아보는 실험에서는 Ti 외에 Nb 호일을 기관으로 적용하여 서로 다른 농도 (0.1 M, 0.01 M)의 HNO_3 가 함유된 전구체 용액에서 전극을 제조하였다. Nb 호일 (3 cm \times 2 cm \times 0.025 cm)은 Ti 호일과 같은 방법으로 연마한 후에 상온의 HF (48%)에 30초 동안 담지하는 식각과정을 통해 전처리하였다.

Pt 사전코팅의 영향을 알아보는 실험에서는 PbO_2 를 증착하기에 앞서 전처리를 거친 Ti 기관에 Pt층을 전기화학적으로 입힌 후에 PbO_2 를 증착시켜 Ti/Pt/ PbO_2 전극을 제조하였다. Pt는 2×10^{-3} M H_2PtCl_6 + 0.1 M HClO_4 용액에서 -100 mA/cm^2 전류를 65°C 상에서 10분 동안 인가하여 환원반응을 통해 사전 증착하였다. 그리고 PbO_2 는 표준증착조건에서 Pb(II) 전구체 용액의 HNO_3 농도를 1.0 M로 증가시켜 증착시켰다.

Table 3.1은 전극물질 간 산화제 발생 특성 비교 실험에서 사용된 전극이다. 산화제 발생 특성을 비교하는 실험에서 PbO_2 는 증착조건의 영향 조사에서 가장 높은 산화제 발생을 보였던 증착조건에서 제조되었다. 산화제 발생을 저해하는 인자가 최소화되었다는 전제 하에, 0.5 M $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ + 0.01 M HNO_3 의 전구체 용액에서 20 mA/cm^2 의 전류를 25°C 에서 10분 동안 인가하여 제조한 Ti/ PbO_2 전극을 대표전극으로 선정하였다.

Table 3.1. Electrode materials for comparing oxidant generation properties

Electrode	Company	Thickness	Doping level
Ti/PbO ₂	-	20 µm	-
Nb/BDD	Condias GmbH, Germany	5 µm	unknown
Si/BDD	CD technologies, Switzerland	2 - 3 µm	[B/C] ^{a)} = 100, 2500, 5000, 10000 ppm
Ti/IrO ₂	Samsung DSA, Korea	unknown	-
Ti/RuO ₂	Samsung DSA, Korea	unknown	-

^{a)} boron doping level

3.2.2. 상업용 전극 (BDD, IrO₂, RuO₂) 준비

PbO₂ 전극과 산화제 발생 특성을 비교하기 위해 사용된 BDD, IrO₂, RuO₂ 전극은 상업제품을 각 제조사로부터 구매하여 사용하였고, 모든 전극의 크기는 3 cm × 2 cm로 사용하였다.

BDD 전극은 두 종류의 Nb/BDD, Si/BDD 전극을 사용하였다. Nb/BDD 전극은 콘디아스사 (CONDIAS GmbH, Germany)에서 구입하였고, 나이오븀 (Nb) 기판에 5 μm 두께의 보론도핑다이아몬드 층을 코팅한 전극이다. 씨디테크놀로지사 (CD Technologies, Switzerland)로부터 구입한 Si/BDD 전극은 보론 도핑 레벨이 전극의 산화제 발생 및 활성면적에 미치는 영향을 알아보기 위해 사용하였다. Si/BDD 전극은 실리콘 (Si) 기판에 2 - 3 μm 두께의 다이아몬드 층을 보론 증착량을 조절하여 코팅한 전극이다 ([B/C]=100 - 10,000 ppm).

IrO₂와 RuO₂ 전극은 Ti를 기판으로 제조된 전극 (Ti/IrO₂, Ti/RuO₂)으로 삼성 DSA사에서 구입하였다.

3.3. 전극 분석

3.3.1. 전극물질의 증착량

PbO₂의 증착량은 전자저울 (Explorer[®], Ohaus, USA)을 이용하여 PbO₂ 증착 전후의 무게 차이를 측정하여 분석하였다. 분석에 사용된 전자저울의 정확도는 0.01 mg이다.

3.3.2. 전극물질의 두께 및 표면구조

증착된 PbO₂의 두께, 표면 덮힘률, 표면형태는 주사전자현미경 (scanning electron microscopy, SEM) (JSM-6701F, JEOL, Japan)을 이용하여 분석하였다. PbO₂ 층의 두께는 전극의 단면을 촬영한 SEM 이미지로부터 구하였고, PbO₂의 표면덮힘률은 이미지처리 소프트웨어 (i-solution, IMT Technologies, USA)를 이용하여 PbO₂ 층 표면을 촬영한 SEM 이미지로부터 구하였다.

3.3.3. 기판의 산화 정도

기판 표면의 산화 정도는 SEM에 부착된 X선 분광분석기 (energy dispersive X-ray spectroscopy, EDS) (INCA Energy, Oxford Instruments Analytical Ltd., UK)를 이용하여 분석하였다. 기판의 산화층은 PbO₂ 층과

기관 사이에 형성되기 때문에 Ti/PbO₂와 Nb/PbO₂ 전극에 외력을 가하여 PbO₂ 층을 제거한 후, Ti와 Nb 기관 표면에서의 산소 함량 (at%)을 측정하였다.

3.3.4. 결정구조와 함량

제조된 PbO₂의 결정구조는 X-선 회절 분석기 (X-ray diffractometer, XRD) (D-MAX2500-PC, Rigaku Co., Japan)를 이용하여 분석하였다. β 상 결정의 함량은 PbO₂ 결정이 주로 α 상과 β 상 결정으로 구성된다는 가정 하에 식 (3. 1)를 이용하여 구하였다 (Munichandraiah 1992). 다양한 β 상 함량을 갖는 Ti/PbO₂ 전극은 증착과정에서 증착시간, 전류밀도, HNO₃ 농도를 조절하여 제조하였다.

$$\frac{2J_{\alpha}}{J_{\beta 1} + J_{\beta 2}} = KW_{\alpha} \quad (3. 1)$$

J_{α} : α-PbO₂ (1 1 1) 상의 상대적 세기

$J_{\beta 1}$: β-PbO₂ (1 1 0) 상의 상대적 세기

$J_{\beta 2}$: β-PbO₂ (1 0 1) 상의 상대적 세기

K: 비례상수

W_{α} : α-PbO₂ 비율

3.3.5. 활성면적

전기화학적 활성면적은 산화환원이 용이한 것으로 알려진 매개체 물질을 이용하여 측정하였기 때문에 전자전달이 일어날 수 있는 면적으로 정의할 수 있다 (Doña Rodríguez et al. 2000). 실험에 사용한 전극들의 전기화학적 활성면적 (electrochemical active surface area)은 시간전하법 (chronocoulometry)을 이용하여 분석하였다 (Abaci et al. 2005; Cao et al. 2007).

전극표면은 실제로 매끈하지 않고 마이크로 단위의 조도를 갖는 구조를 가지고 있다. 따라서 전극은 표면구조에 따라 실제표면적 (real surface area)이 달라질 수 있다. 하지만 시간전하법과 같이 Cottrell equation에 기반하여 측정한 전기화학적 활성면적은 전극의 표면구조에 따른 실제면적을 반영하지 못 한다. 시간전하법은 확산영역 (diffusion field)에서 산화환원 매개체 (redox-probe)의 산화환원반응에 기반한 방법이다. 전극표면 근처에서는 표면구조 모양에 따라 전해질의 농도구배 (concentration gradients)가 형성되지만, 확산영역으로 갈수록 농도구배는 표면으로부터의 거리와 관계없이 거의 일정해진다. 따라서 시간전하법을 이용하여 구한 활성면적은 전극의 표면구조가 반영되지 않은 평평한 면적을 나타내며, 본 연구에서 말하는 활성면적은 기하학적 활성면적 (geometric active area)을 나타낸다 (Bard and Faulkner 1980).

전극의 활성면적 분석은 삼전극 전기화학셀 상에서 고성능 전위차계 (PARSTAT 2273A, Princeton Applied Research, USA)를 이용하여 수행하였다. 활성면적을 측정하고자 하는 전극은 작동전극으로, Pt wire를 보조전극으로, 그리고 Ag/AgCl KCl sat'd 전극을 기준전극으로 적용하였다. 활성면적 측정 시, 작동전극의 노출면적은 0.283 cm²이었다.

활성면적 분석을 위한 산화화원 매개체로는 비교적 특성이 잘 알려진 음이온인 ferricyanide를 사용하였다. 5 mM K₃Fe(CN)₆와 100 mM KCl로 구성된 전해질에서 분석하고자 하는 전극에 일정한 전위를 인가하면 전극에 흐른 전하량 (Q)과 시간 (t)의 관계를 얻을 수 있고, Q vs. t의 관계로부터 다시 Q vs. t^{1/2}의 관계를 도출할 수 있다. 전극의 활성면적은 앞에서 구한 Q vs. t^{1/2} 관계를 식 (3. 2)에 나타낸 Anson plot에 대입하여 구하였다 (Anson 1966).

$$\frac{Q}{t^{1/2}} = 2nFAC_0 \frac{D_0^{1/2}}{\pi^{1/2}} \quad (3. 2)$$

A: 활성면적 (cm²)

Q: 총 전하량 (C)

t: 시간 (s)

n: 이온 및 분자 당 반응에 관여하는 전자 수 (eq/mol)

F: 패러데이 상수 (Faraday's constant) (C/eq)

C_0 : 반응물 농도 (mol/cm^3)

D_0 : 반응물의 확산 계수 (cm^2/s)

식 (3. 2)을 통해 구한 활성면적은 식 (3. 3)를 이용하여 %활성면적 ($A_{\%act}$)으로 나타내었다. $A_{\%act}$ 은 각 전극의 전체 전극크기 대비 활성면적의 비율을 의미한다.

$$A_{\%act} = \frac{A_{act}}{A_{dim}} \times 100 \quad (3. 3)$$

$A_{\%act}$: %활성면적 (%)

A_{act} : 활성면적 (cm^2)

A_{dim} : 전극 크기 (6 cm^2)

3.3.6. 산소발생과전압

PbO_2 전극 및 BDD 전극들의 산소발생과전압은 선형주사전위법 (linear sweep voltammetry, LSV)을 통해 비교하였다. LSV는 전극의 활성면적 측정 실험과 동일한 삼전극 전기화학셀 상에서 고성능 전위차계를 이용하여 수행하였고, 전해질로는 0.2 M phosphate buffer (KH_2PO_4 , pH 7.1, 25°C)를

사용하였다. 또한, PbO_2 전극의 산소발생과전압과 산화제 발생 간의 상관관계를 정량적으로 비교하기 위하여 산소발생과전압 값을 정량적으로 구하였다. 전극의 산소발생과전압 값은 LSV 상에서 산소발생 커브를 영전류까지 외삽하여 산소 발생 onset potential을 구한 후, 이로부터 산소 발생의 표준산화환원전위 (standard redox potential, $E_0 = 1.229 \text{ V vs. NHE}$)를 차감하여 계산하였다.

3.3.7. 상대기공도 (relative porosity)

PbO_2 전극의 상대기공도는 일반적으로 알려져 있는 PbO_2 의 밀도인 9.38 g/cm^3 을 기준으로 (Gordon et al. 1994), 기준밀도 대비 기준밀도와 각 전극의 밀도 (ρ_{sample}) 차의 비율을 통해 구하였다 (식 3.4).

$$\varepsilon = \frac{\rho_{\text{PbO}_2} - \rho_{\text{sample}}}{\rho_{\text{PbO}_2}} \quad (3.4)$$

ε : 상대기공도

ρ_{PbO_2} : 기준밀도 (9.38 g/cm^3)

ρ_{sample} : 제조된 PbO_2 전극의 밀도

3.3.8. 전극저항

전극의 면저항은 면저항측정기 (4 point probe)를 이용하여 상온에서 측정하였고, 면저항 값에 각 전극물질의 두께값을 곱하여 막저항 (film resistivity)을 구하였다.

3.4. 산화제 발생 및 유기물 분해

3.4.1. 실험 장치

PbO₂ 및 여러 전극 물질들의 산화제 발생과 유기물 분해 실험은 산화전극 영역에서 일어나는 반응만을 관찰하기 위해 나피온 분리형 전기화학셀 (divided cell with a Nafion[®] 117 cation exchange membrane) 을 사용하였다. 분리형 전기화학셀은 100 mL의 산화전극 영역과 50 mL의 환원전극 영역으로 구분된다. 반응 중에는 지속적으로 교반해주었다.

PbO₂, BDD, IrO₂, RuO₂ 등을 산화전극으로 사용하였고, 같은 크기의 스테인레스스틸 (SUS316, 3 cm × 2 cm)을 환원전극으로 사용하였다. 산화전극과 환원전극 간의 거리는 2.5 cm이다.

물분해를 통해 주로 발생하는 것으로 알려진 $\cdot\text{OH}$, O₃, H₂O₂를 대상 산화제로 선정하였다. 전극물질들의 산화력 비교를 위한 유기물 분해 실험에서는 chloranilic acid와 reactive orange 16를 사용하였다.

산화제 발생 및 유기물 분해 실험은 모두 0.2 M phosphate buffer (KH₂PO₄, pH 7.1, 25 °C)에서 50 mA/cm² 전류 조건으로 수행하였다.

3.4.2. 수산화라디칼 분석

$\cdot\text{OH}$ 의 짧은 반감기 때문에 $\cdot\text{OH}$ 발생량은 직접적으로 측정하기 어렵다. 따라서 $\cdot\text{OH}$ 검출을 위한 probe로 널리 사용 중인 N,N-dimethyl-p-nitrosoaniline (RNO, $[\text{RNO}]_0 = 2 \times 10^{-5} \text{ M}$) 을 사용하여 $\cdot\text{OH}$ 발생을 평가하였다. $\cdot\text{OH}$ 은 RNO와 결합하여 좀 더 안정적인 형태의 라디칼로 전환되는데, 이 과정에서 노란색을 띠는 RNO가 탈색된다 (Comninellis 1994). RNO 탈색에 의한 흡광도 변화는 440 nm 파장에서 UV-VIS spectrophotometer (Hewlett-Packard 8453, USA)를 이용하여 측정하였으며, 물 흡광 계수 ($\epsilon_{440\text{nm}}$)는 $3.44 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 이다. 각 전극의 $\cdot\text{OH}$ 발생은 식 (3. 4)에 나타난 유사일차속도상수 ($k_{\text{RNO}, \text{obs}}$) 및 정상상태 농도 ($[\cdot\text{OH}]$)로 평가하였다.

$$\frac{d[\text{RNO}]}{dt} = k_{\text{RNO}, \cdot\text{OH}} [\cdot\text{OH}] [\text{RNO}] = k_{\text{RNO}, \text{obs}} [\text{RNO}] \quad (3. 4)$$

$k_{\text{RNO}, \cdot\text{OH}}$: second-order rate constant with $\cdot\text{OH}$ (이차반응속도상수, $= 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$)

(Buxton et al. 1988)

$k_{\text{RNO}, \text{obs}}$: pseudo first-order rate constant (유사일차속도상수, s^{-1})

이와 같은 분석 방법은 O_3 에 의한 간섭은 없는 것으로 추정되고

있으며 ($k_{\text{RNO}, \text{O}_3}$ (the rate constant of O_3 with RNO) = $10^{-2} - 10^0 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$), RNO는 전기화학적 안정성을 지니고 있어 전기화학 시스템에서의 $\cdot\text{OH}$ 검출에 유용한 물질이다 (Wabner and Grambow 1985).

$\cdot\text{OH}$ 이 다른 산화제 발생 및 유기물 산화에 미치는 영향을 알아보기 위해, 대표적인 $\cdot\text{OH}$ 소거물질 (scavenger)인 메탄올 (methanol, 이하 MeOH)과 tertiary-Butyl alcohol (이하 t-BuOH)을 사용하였다. MeOH와 t-BuOH은 $\cdot\text{OH}$ 과의 반응속도상수 (k)가 각각 9.7×10^8 , $6.0 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ 로, $\cdot\text{OH}$ 과 반응이 상대적으로 매우 빨라 $\cdot\text{OH}$ 소거물질로 적합하다 (Buxton et al. 1988). 본 연구에서는 50 mM 과량의 MeOH과 t-BuOH을 전해질에 주입하여 전기화학적으로 발생하는 모든 $\cdot\text{OH}$ 이 소거 (scavenging)될 수 있도록 하였다.

MeOH과 t-BuOH은 $\cdot\text{OH}$ 이 표면에 존재하는지 여부에 따라 scavenging 효과에서 차이가 있는 것으로 알려져 있다. TiO_2 를 이용한 광화학적 산화제 발생 연구에서 특정 조건에서 $\cdot\text{OH}$ 은 MeOH에 의해서는 소거되는 반면, t-BuOH에 의해서는 소거 효과가 나타나지 않았다. 이에 대해서, 과량의 t-BuOH은 벌크용액과 표면에 존재하는 일부 $\cdot\text{OH}$ 만 소거하는 반면, 과량의 MeOH은 벌크용액뿐만 아니라 표면에 있는 모든 $\cdot\text{OH}$ 까지 소거하는 것으로 해석되고 있다 (Cho et al. 2005; El-Morsi et al. 2000; Kim and Choi 2002; Sun and Pignatello 1995).

3.4.3. 오존 분석

수중 잔류 O_3 농도는 O_3 에 의한 indigo trisulfonate의 탈색반응에 기반한 indigo 법을 이용하여 측정하였다. indigo trisulfonate의 흡광도는 600 nm에서 측정하였으며, 몰 흡광 계수 (ϵ_{600nm})는 $2.0 \times 10^4 \text{ L M}^{-1}\text{s}^{-1}$ 이다. 이 방법의 O_3 검출 한계농도는 0.01 mg/L이다 (Bader and Hoigngé 1982). O_3 농도는 indigo 용액에 증류수와 오존수를 주입하였을 때 나타나는 흡광도 차이를 식 (3. 5)으로 계산하여 측정하였다.

$$O_3(\text{mg/L}) = \frac{(\Delta\text{Abs}) \times 100}{f \times b \times V} \quad (3. 5)$$

ΔAbs : indigo 용액에 증류수와 오존수를 섞었을 때 흡광도 차이

f: 0.42

b: UV 셀의 path length (10 cm)

V: 주입한 오존수 부피

indigo 법은 $\cdot\text{OH}$ 및 여타 산화제에 의한 간섭이 없고, 특히 $\cdot\text{OH}$ 은 indigo의 발색단 구조를 선택적으로 산화시키지 못하여 O_3 검출에 적합한 방법이다 (Hoigne and Bader 1978).

O_3 발생 기작에서 벌크 용액 상에 녹아있는 O_2 의 영향을 알아보기

위하여 질소 배기 조건에서 O₃ 발생 실험을 수행하였다. 질소는 O₃ 발생 실험 전 반응기에 15분 가량 배기 시킨 후, 공기 상의 산소가 더 이상 전해질 상에 녹지 않도록 파라필름으로 반응기를 밀봉하여 15 분 가량 추가 배기시켰다.

3.4.4. 과산화수소 분석

H₂O₂은 DMP 법을 이용하여 454 nm 상에서 검출하였다. 식 (3. 6)에 나타난 것처럼, 과량의 2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline (DMP)가 있는 조건에서 H₂O₂에 의해 Cu(II)가 Cu(I)로 환원되는 과정을 이용한 방법이다 (Baga 1988). 이 과정에서 생성된 Cu(DMP)₂⁺는 기상 및 수중에서 안정적이며 분광학적으로 검출 가능하며, 흡광도 변화를 통해 H₂O₂ 농도를 측정하였다.



3.4.5. 산화제 발생 전류효율

산화제 발생 전류효율은 식 (3. 7)와 같이, 총 공급된 전자 중 각 산화제 발생 반응에 소비된 전자 %로 계산하였다. 각 산화제는 식 (3. 8) – (3. 10)의 반응을 통해 발생된다고 가정하고 계산하였다. 또한,

산화전극은 일반적으로 O₂ 발생반응이 가장 활발하므로 3가지 산화제에 대한 전류효율을 제외한 나머지 전류효율 값을 O₂ 발생반응에 대한 전류효율로 가정하였다 식 (3. 11).

$$\text{Current efficiency (\%)} = \frac{\text{Amount of desired reaction occurred}}{\text{Amount of electron consumed}} \times 100 \quad (3. 7)$$



$$\text{Current efficiency of O}_2 (\%) = 100 - \text{Current efficiency of } \bullet\text{OH, O}_3, \text{H}_2\text{O}_2 \quad (3. 11)$$

3.4.6. Chloranilic acid 분석

Chloranilic acid는 금속물질 검출을 위한 종이-크로마토그래피 (paper-chromatography) 분석, 중량분석 및 광분석 시약으로 사용되는 독성물질이다 (Martínez-Huitle et al. 2004). 본 연구에서 chloranilic acid는 전극물질들의 산화력 비교를 위해 사용되었는데, 기존 연구결과와의 비교를 위하여 선정하였다 (Martínez-Huitle et al. 2004).

Chloranilic acid (450 mg/L) + KH₂PO₄ (0.2 M) 용액은 보라색을 띠고, UV/vis 흡광 스펙트럼에서 520 nm의 최대흡수 파장을 보인다. chloranilic acid의 산화 정도는 520 nm에서 초기 대비 흡광도 변화를 측정하여

평가하였다.

3.4.7. Reative orange 16 분석

Reactive orange 16는 염료의 한 종류로 폐수처리 연구에서 일반적으로 사용되는 유기화합물이다 (Won et al. 2006). Reactive orange 16는 고체 표면과 상호작용이 좋아 표면에 잘 흡착하고 O_3 에 대한 반응성 또한 좋아, chloranilic acid와의 제어효과를 비교하기 위해 선정하였다 (Koyuncu 2002; Muruganandham and Swaminathan 2006; Tizaoui and Grima 2011).

Reactive orange 16 (50 mg/L) + KH_2PO_4 (0.2 M) 용액은 오렌지색을 띄고, UV/vis 흡광 스펙트럼에서 493 nm의 최대흡수 파장을 보인다. reactive orange 16의 산화 정도는 493 nm에서 초기 대비 흡광도 변화를 측정하여 평가하였다.

제 4 장 연구 결과

4.1. PbO₂ 전극의 물리화학적 특성에 따른 산화제 발생

4.1.1. PbO₂ 정량적 특성들의 영향

Figure 4.1은 증착시간을 조절하여 제조한 Ti/PbO₂ 전극의 증착시간에 대한 PbO₂의 증착량, 층 두께, $A_{\%act}$ 변화를 나타낸 결과이다. 증착시간에 따라 PbO₂의 증착량과 두께는 선형으로 증가하는 양상을 보였고 (Figure 4.1a, 4.1b), 이 때 PbO₂의 증착속도는 $0.025 \text{ mg s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ 이다. 반면에 Ti/PbO₂ 전극의 $A_{\%act}$ 는 초기에는 증착시간에 따라 증가하다가 10분 후부터 약 80%의 $A_{\%act}$ 에서 정체되는 결과를 보였다 (Figure 4.1c).

Figure 4.2는 Figure 4.1에서 제시된 PbO₂의 세 가지 정량특성 (증착량, 두께, $A_{\%act}$)과 산화제 ($\cdot\text{OH}$, O₃) 발생량 간의 상관관계를 나타내고 있다. 이에 앞서, 반응 시간에 따른 산화제 발생 실험을 통해 $\cdot\text{OH}$ 와 RNO간의 반응이 유사일차반응 (pseudo first order rate)으로 나타나는 것을 확인하였고, Ti/PbO₂ 전극들 간의 O₃ 발생 경향성 차이가 반응시간에 따라 달라지지 않음을 확인하였다.

Figure 4.2에서 나타나듯이, Ti/PbO₂ 전극에서 두 가지 산화제 ($\cdot\text{OH}$,

O₃)의 발생량 모두 PbO₂의 증착시간이 길어지면서 대체로 증가하였으나 PbO₂의 증착량과 두께보다는 A_{%act}와 높은 상관관계를 갖는 것으로 확인되었다. ·OH과 O₃ 발생량은 A_{%act}와 함께 증가하는 양상을 보인 반면 (Figure 4.2c), PbO₂의 증착량, 두께에 따라서는 초기에는 증가하다가 특정 시점을 넘어선 이후에는 정체되는 양상을 보였다 (Figure 4.2a, 4.2b). 이러한 결과로부터 단순히 증착시간을 늘려 PbO₂의 증착량과 두께를 증가시키는 것은 산화제 발생에 참여하는 PbO₂ 활성지점 (active site)의 증가에 기여하는데 있어 한계를 가지고 있는 것으로 예상된다.

산화제 발생이 가장 활발한 전극과 가장 저조한 전극 사이에는 약 2배의 ·OH, O₃ 발생 차이가 나타났다. O₃은 그림에서 나타나듯이, 가장 발생 효율이 낮은 전극에서는 10분 동안 1.8 mg/L가 발생되었고, 가장 발생 효율이 높은 전극에서는 동일한 시간 동안 4.1 mg/L가 발생되었다. 이는 mM 단위로 환산했을 때, 각각 3.7×10^{-2} mM, 8.6×10^{-2} mM에 해당한다. 그리고 RNO 탈색의 유사일차속도상수로부터 계산하여 구한 ·OH의 정상상태 농도 (steady state concentration)는 발생 효율이 가장 낮은 전극에서는 2.2×10^{-10} mM이었고, 발생 효율이 가장 높은 전극에서는 3.8×10^{-10} mM로 나타났다. 하지만, 정상상태 농도는 반응시간을 고려한 총 발생량이 아니기 때문에, ·OH 정상상태 농도만으로는 O₃ 발생량과 비교하기는 어렵다. 따라서, RNO와 ·OH이 1:1 반응하는 것으로 가정하고

RNO 농도 감소율로부터 $\cdot\text{OH}$ 발생량을 계산해보면 (Comninellis 1994), 발생 효율이 가장 낮은 전극에서는 10분 동안 1.6×10^{-2} mM이 발생하였고, 발생 효율이 가장 높은 전극에서는 1.9×10^{-2} mM이 발생된 것으로 나타난다. 즉, O_3 이 같은 order 내에서 $\cdot\text{OH}$ 보다 상대적으로 2 - 4배 가량 많이 발생된다고 볼 수 있다.

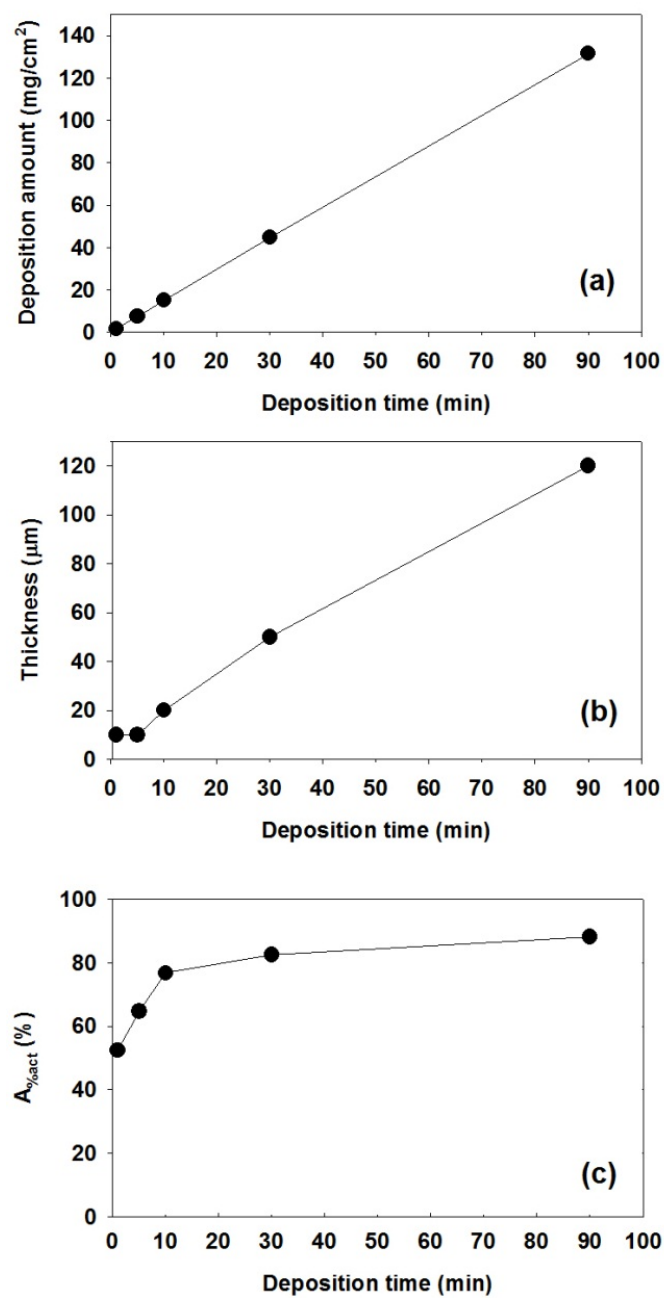


Figure 4.1. Quantitative properties of Ti/PbO₂ deposited under controlled deposition time: (a) deposition amount, (b) film thickness, (c) A_{%act} of PbO₂

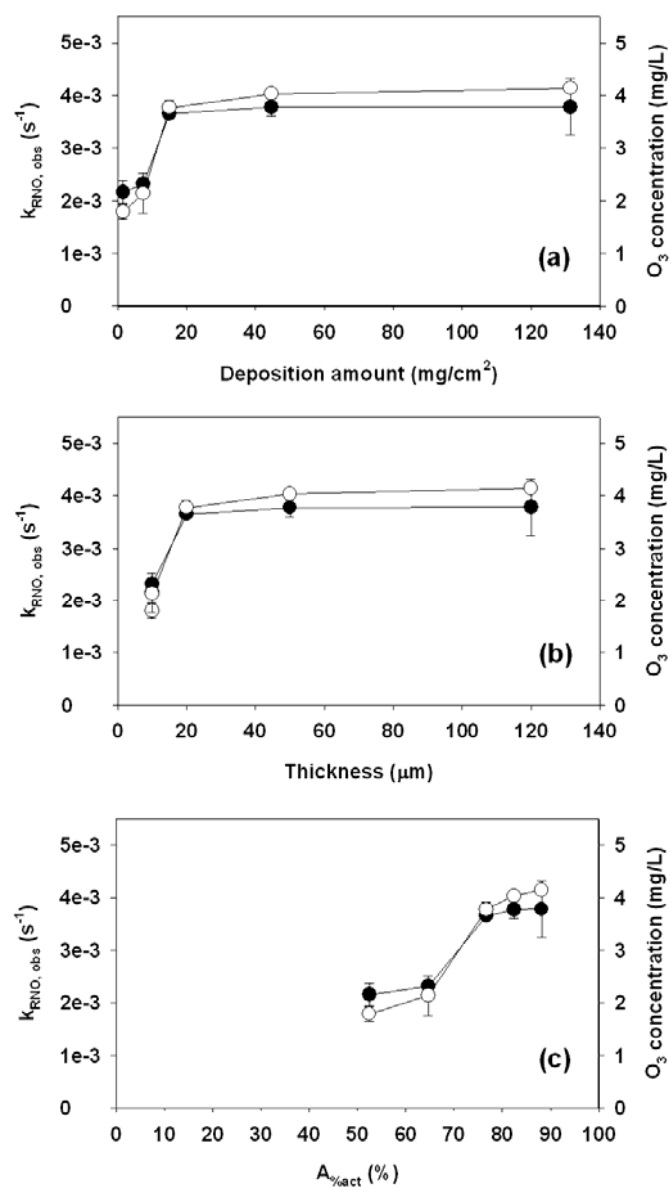


Figure 4.2. Relationship between $\cdot\text{OH}$, O_3 generation and quantitative properties of PbO_2 : (a) deposition amount, (b) film thickness, (c) A_{act} of PbO_2 (\bullet : $k_{\text{RNO,OH}}$, \circ : O_3 concentration at 10 min, $50 \text{ mA}/\text{cm}^2$, $[\text{KH}_2\text{PO}_4]_0 = 0.2 \text{ M}$, $[\text{RNO}] = 2 \times 10^{-5} \text{ M}$, $\text{pH} = 7.1$, 25°C).

Figure 4.3은 증착시간에 따른 Ti 기판 위에서의 PbO_2 표면 형태 변화를 나타내고 있다. 전류 인가와 함께 마이크로 크기의 PbO_2 입자가 Ti기판 표면에 형성되었고, 증착시간이 길어질수록 그 숫자가 증가하였다. 전류를 인가한지 10분이 된 시점에서는 PbO_2 에 의해 Ti 기판 표면이 완전히 덮인 것을 확인하였다. 이미지처리 소프트웨어로 Ti 기판 면적에 대한 PbO_2 의 표면덮임률을 계산해 본 결과, PbO_2 표면덮임률은 전류를 인가한지 10분까지 꾸준히 증가하였고 그 이후로는 PbO_2 에 의해 Ti 기판이 완전히 덮였지면서 100% 표면덮임률을 유지하였다 (0%; 1 min, 30%; 5 min, 60%; 10 min, 100%; 30 min, 100%; 90 min, 100%). 이와 같은 증착시간에 따른 표면덮임률 변화 양상은 $A_{\%act}$ 의 변화 양상과 일치한다.

PbO_2 증착량, 두께보다 표면덮임률이 $A_{\%act}$ 및 산화제 발생과 높은 상관관계를 보인 결과에는 PbO_2 층의 구조와 관련하여 세 가지 가능성이 있다. 첫째, PbO_2 층의 구조가 매우 조밀하게 형성되어 전해질이 PbO_2 의 내부 층까지 들어갈 수 없었다면, PbO_2 증착량과 두께의 증가에도 불구하고 PbO_2 의 외부 층만 산화제 발생 반응에 참여하여 PbO_2 가 완전히 덮인 후에는 산화제 발생이 일정해질 수 있다. 둘째, PbO_2 층에 기공구조가 형성되었다면, PbO_2 전극의 내부 층에서 발생된 산화제가 전극 외부로 빠져 나오지 과정에서 소멸되어 검출되지

않을 수 있다. 마지막으로, 물질전달제한 (mass transfer limitation)에 의한 결과일 수 있다. 운영전류가 너무 높거나 RNO의 농도가 너무 낮으면 전극표면 근처의 RNO는 매우 빨리 소진되므로 RNO와 $\cdot\text{OH}$ 의 반응속도는 벌크 용액으로부터의 RNO 전달속도에 의해 결정되게 된다. 따라서, 물질전달속도에 의해 반응속도가 결정된다면 PbO_2 의 증착량의 증가로 산화제 발생량이 함께 증가하였더라도 결과적으로 검출되는 산화제 양은 거의 동일하게 나타날 것이다.

한편, Figure 4.3을 통해 PbO_2 의 표면구조는 산화제 발생에 크게 기여하지 않는다고 볼 수 있다. 일반적으로 전극물질의 입자 크기가 작아질수록 전극표면의 표면적은 커지게 된다 (Liu et al. 2008; Liu and Liu 2008). Figure 4.3에서 Ti 기판이 PbO_2 에 의해 완전히 덮인 후, 증착시간이 길어지면서 PbO_2 입자 크기는 커졌음에도 불구하고 산화제 발생은 거의 변하지 않았다. 이러한 결과는 표면의 구조적 변화로 인한 표면적 변화가 활성면적과 비교하여 산화제 발생에 영향을 미치기에는 충분치 않았음을 의미한다.

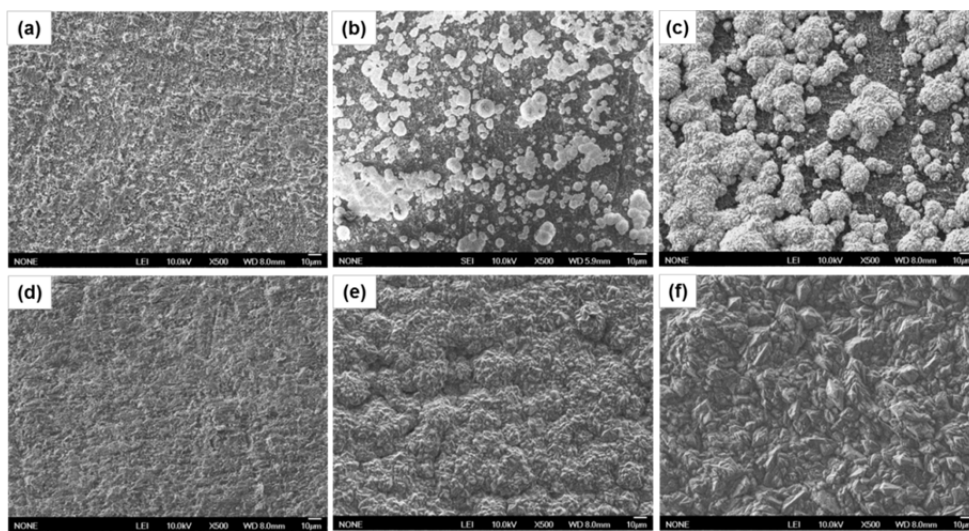


Figure 4.3. Scanning electron microscopy micrographs of Ti/PbO₂ surfaces deposited under controlled deposition time (a) 0 min (Ti surface), (b) 1 min, (c) 5 min, (d) 10 min, (e) 30 min, (f) 90 min

Figure 4.4는 증착시간, 전류밀도, 온도, HNO_3 농도를 조절하여 제조한 Ti/PbO_2 전극들의 산화제 발생과 상대기공도 (relative porosity) 간의 상관관계를 나타내고 있다. 상대기공도는 9.38 g/cm^3 의 밀도를 갖는 PbO_2 를 기준으로 계산한 값이기 때문에, 제조한 PbO_2 가 기준밀도와 동일한 값을 가질 때 상대기공도는 기준값인 0이 된다. 제조된 PbO_2 대부분은 기준물질보다 20%정도 높은 기공도를 갖는 것으로 나타났고, 몇몇 경우에는 기준물질보다 20% 낮거나 혹은 30% 높은 PbO_2 가 제조되는 것으로 나타났다. 즉, 제조된 PbO_2 전극들은 기준물질 대비 약 50% 정도의 기공도 분포를 가진다. 이러한 결과는 제조된 PbO_2 층의 구조에 기공이 발달하였음을 의미하고, PbO_2 의 외부층뿐만 아니라 내부 기공에서도 산화제 발생 반응이 일어날 수 있음을 의미한다. 하지만, 그림에 나타나듯이 PbO_2 전극들의 $\cdot\text{OH}$ 과 O_3 발생량은 상대기공도와 특별한 상관관계를 보이지 않았다. 따라서, 앞서 PbO_2 의 증착량과 두께의 증가에도 불구하고 산화제 발생이 거의 변하지 않았던 것은 PbO_2 의 내부에서 발생된 산화제가 검출되기 이전에 기공 밖으로 나오는 과정에서 소멸된 것으로 볼 수 있다.

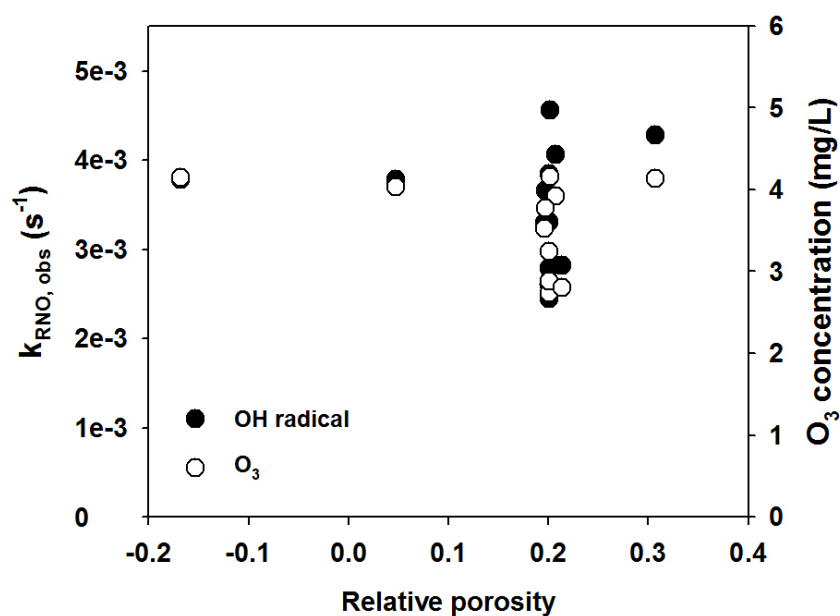


Figure 4.4. Relationship between oxidant generation ($\cdot\text{OH}$, O_3) and relative porosity of Ti/PbO₂ electrodes prepared under controlled deposition time, current density, temperature and HNO₃ concentration (\bullet : $k_{\text{RNO}, \cdot\text{OH}} (\text{s}^{-1})$, \circ : O_3 concentration (mg/L) at 10 min, 50 mA/cm², $[\text{KH}_2\text{PO}_4]_0 = 0.2 \text{ M}$, $[\text{RNO}] = 2 \times 10^{-5} \text{ M}$, pH = 7.1, 25°C)

Figure 4.5는 앞서 PbO_2 의 증착량과 두께에 대한 산화제 발생 결과 (Figure 4.2a, 4.2b)에서 물질전달제한의 영향을 알아보기 위하여, 500배 낮은 전류 상에서 PbO_2 두께에 따른 $\cdot\text{OH}$ 발생과 한 가지 Ti/PbO_2 전극에 대해서 운영전류를 증가시켰을 때의 $\cdot\text{OH}$ 발생 변화를 살펴본 결과이다. Figure 4.5a에서, 0.1 mA/cm^2 전류 조건에서 PbO_2 두께에 따른 $\cdot\text{OH}$ 발생은 $20 \text{ }\mu\text{m}$ 두께의 PbO_2 전극까지 상승하여 RNO 반응속도상수가 $6.6 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ 에 이르지만, 그 이상의 전극에서는 크게 증가하지 않았다. Figure 4.2b와 비교해보면, 전류를 50 mA/cm^2 에서 0.1 mA/cm^2 까지 500배 감소시켜도 PbO_2 두께에 따른 $\cdot\text{OH}$ 발생 경향성은 크게 달라지지 않았다. 이러한 결과는 전극표면 근처에 존재하는 RNO와 $\cdot\text{OH}$ 의 반응속도를 감소시켰음에도 산화제 검출 경향성이 크게 달라지지 않았으므로, 물질전달에 의해 RNO 반응속도가 결정되지 않았다고 볼 수 있다.

또한, $20 \text{ }\mu\text{m}$ 의 두께를 갖는 한 가지 Ti/PbO_2 전극에 대해서 운영전류를 변화시켰을 때 $\cdot\text{OH}$ 발생을 살펴본 결과, RNO의 유사일차속도상수는 전류밀도에 따라 거의 선형으로 증가하는 것으로 나타났다 (Figure 4.5b). 만약, 물질전달제한이 RNO의 반응속도를 결정하는 주요한 요인이었다면, 유사일차속도상수는 증가하다가 특정 전류를 넘어가면서 정체되는 양상을 보일 것이다. 하지만, 이와 같은 결과는 $\cdot\text{OH}$ 과 RNO의 반응속도가 전하전달 (charge transfer)에 의해 결정되었음을 의미한다.

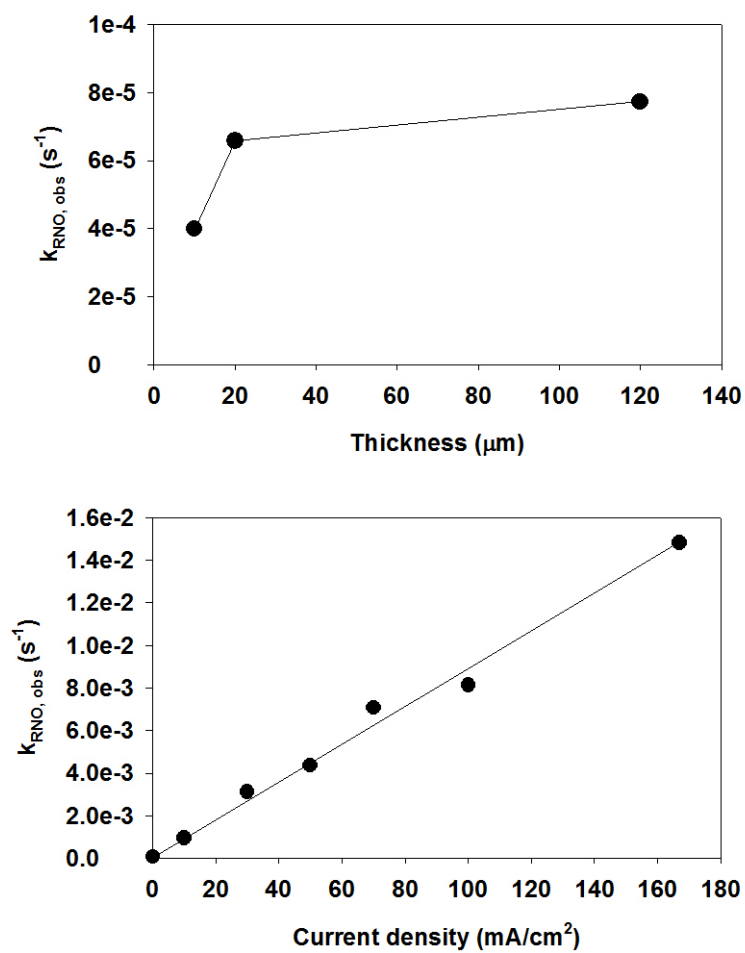


Figure 4.5. Relationship between $\cdot\text{OH}$ generation and (a) PbO_2 thickness (0.1 mA/cm^2 , $[\text{KH}_2\text{PO}_4]_0 = 0.2 \text{ M}$, $[\text{RNO}] = 2 \times 10^{-5} \text{ M}$, $\text{pH} = 7.1$, 25°C), (b) operation current density

4.1.2. 기판 산화의 영향

Figure 4.6은 전류밀도와 온도 조건을 조절하여 제조한 Ti/PbO₂ 전극들에서 PbO₂층을 제거한 후 측정된 Ti 기판 표면에서의 산소 함량 (at%)을 나타내고 있다. Ti 기판 표면의 산소 함량 (at%)은 기판의 산화 정도를 의미한다. Ti 기판의 산화는 PbO₂의 증착과정에서 상대적으로 높은 전류밀도나 낮은 온도의 증착조건에서 심화되는 것으로 나타났다. 전류밀도를 0.5 mA/cm²에서 50 mA/cm²까지 증가시킴에 따라, 기판에서의 산소 함량은 약 10 at%에서 40 at%까지 증가하였다. 또한, 온도를 65℃에서 5℃까지 낮출 때도 산소 함량은 약 10 at%에서 30 at%까지 증가하였다. 이론적으로 Ti이 TiO₂ 형태로 완전히 산화된다면, 산소 함량은 약 67 at%까지 증가할 수 있다.

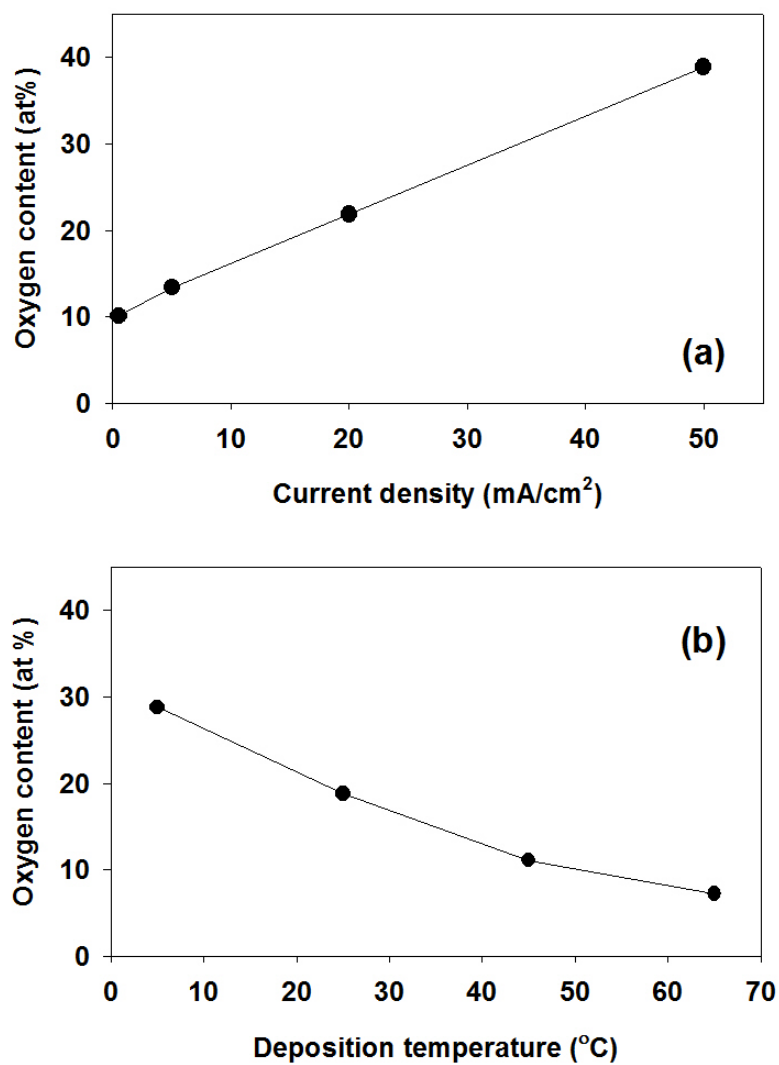


Figure 4.6. Correlation of oxidation degree of Ti substrate surface with (a) deposition current density and (b) deposition temperature

Figure 4.7는 전류밀도, 온도, HNO_3 농도, 그리고 기판 종류를 각각 바꿔서 제조한 PbO_2 전극들의 산화제 발생에 미치는 기판 산화의 영향과 $A_{\%act}$ 을 나타내고 있다. 본 실험에 사용된 전극들은 PbO_2 증착량의 영향을 배제하기 위하여, 동일한 양의 PbO_2 가 증착되면서 Ti 기판을 완전히 덮도록 제조하였다. Figure 4.7a에서 보여지듯이, 전류밀도를 조절하여 제조한 Ti/ PbO_2 전극에서는 Ti 기판의 산화 정도가 증가할수록 $\cdot\text{OH}$ (\bullet) 과 O_3 (\circ) 발생이 $A_{\%act}$ (\triangle)와 함께 저감되었다. 성능이 가장 높은 전극과 가장 낮은 전극에서는 10분 동안 각각 1.8×10^{-2} mM, 2.3×10^{-2} mM의 $\cdot\text{OH}$ 이 발생되었고, 각 전극의 $\cdot\text{OH}$ 정상상태 농도는 3.3×10^{-10} mM, 4.3×10^{-10} mM 이다. 동일 반응시간 동안 O_3 은 각각 7.3×10^{-2} mM (3.5 mg/L), 8.6×10^{-2} mM (4.1 mg/L)가 발생되었다.

이전 선행연구에서 제안된 것처럼, Ti 산화층이 PbO_2 층과 Ti 기판 사이에서 접촉저항 (contact resistance)로 작용하여 전기촉매 효과를 저감시킴으로써 산화제 발생이 둔화된 것으로 생각된다 (Comninellis and Plattner 1982; Devilliers et al. 2003; Ueda et al. 1995; Yeo et al. 2010). 접촉저항이란 면이 접하고 있는 도체와 반도체 사이에 접합이 불완전하기 때문에, 이상적 접합이 이루어졌을 때 발생하는 저항에서 추가적으로 발생하는 저항의 총칭을 의미한다 (Berger 1972). 순수한 금속 Ti과 비교하여 Ti 산화층의 저항이 매우 높기 때문에 Ti 산화층의 높은

저항이 일차적인 접촉저항으로 작용할 것이다. 또한, Ti 산화층과 PbO_2 의 약한 결합력 역시 접촉저항으로 작용할 수 있다. Ti- PbO_2 의 결합력과 비교하여 TiO_x - PbO_2 의 결합력이 상대적으로 떨어지기 때문에, 전극 준비과정에서 PbO_2 증착 이전에 기판의 전처리를 거쳐 Ti 산화층을 제거해주는 것이다. 그럼에도 불구하고, PbO_2 증착 과정에서 Ti의 산화반응이 경쟁적으로 일어나기 때문에, 증착된 PbO_2 중 일부는 산화Ti과 약하게 결합할 수 밖에 없다. 결과적으로 산화Ti과 약하게 결합되어 있는 PbO_2 에서는 상대적으로 높은 저항이 발생할 것이다.

Ti 산화층 형성에 의한 산화제 발생 저감은 PbO_2 증착과정에서 온도, HNO_3 농도를 조절했을 때도 반복적으로 관찰되었다 (Figure 4.7b, 4.7c). 두 가지 인자를 조절하여 만든 전극들에서 모두 Ti 기판이 산화될수록 산화제 발생과 $A_{\%act}$ 이 저감되었다. 온도를 조절하여 제조한 전극에서는 기판 산화에 따른 O_3 발생 저감 효과가 상대적으로 크게 나타나지 않았으나, $\cdot\text{OH}$ 은 기판에서의 산소 함량이 25 at% 가량 상승함에 따라 약 57% 정도 발생이 저감되었다. HNO_3 농도를 조절하여 제조한 Ti/ PbO_2 의 경우, 1.0 M HNO_3 조건에서 제조한 전극에서 상대적으로 기판에서의 산소함량이 17 at% 높게 나타났고, 결과적으로 $\cdot\text{OH}$ 발생은 21%, O_3 발생은 26% 저감되었다.

한편, Ti/ PbO_2 기판과 달리, Nb/ PbO_2 전극은 HNO_3 농도의 변화와

상관없이 기관 표면의 산소함량과 산화제 발생량이 거의 유지되는 결과를 보였다 (Figure 4.7c). 전극 기관으로서 Nb 기관은 Ti 기관보다 산성 조건에서 전기화학적 안정성이 뛰어나기 때문에 (Vercesi et al. 1991), 기관산화와 산화제 발생에 크게 영향 받지 않았을 것이다.

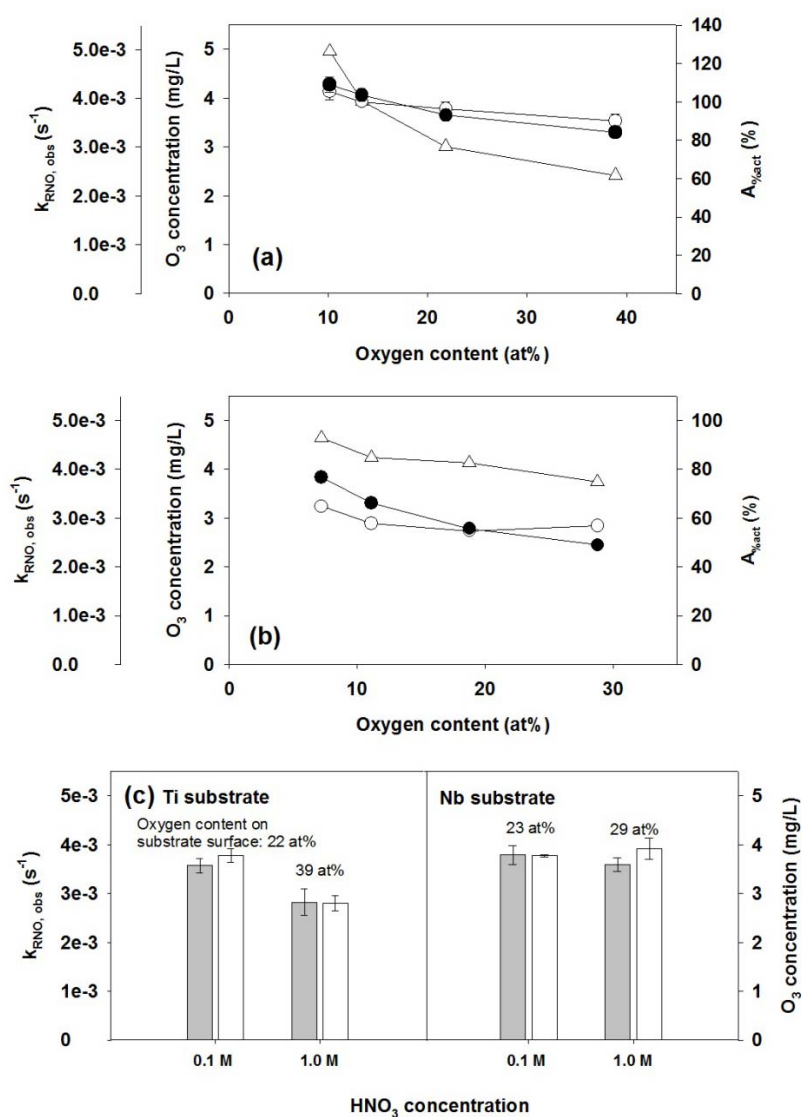


Figure 4.7. Effect of Ti oxidation on $\cdot OH$, O_3 generation and $A_{\%act}$ at PbO_2 electrodes deposited under controlled (a) current density, (b) temperature (●: $k_{RNO,\cdot OH}$, ○: O_3 concentration at 10 min, Δ: $A_{\%act}$), (c) HNO_3 concentration and substrate material (filled bar: $k_{RNO,\cdot OH}$, empty bar: O_3 concentration at 10 min), (50 mA/cm^2 , $[KH_2PO_4]_0 = 0.2$ M, $[RNO] = 2 \times 10^{-5}$ M, pH = 7.1, 25 °C)

Figure 4.8은 PbO_2 증착 과정에서 전류밀도 (4.8a - 4.8c)와 온도 (4.8d - 4.8f)를 조절했을 때 결과적으로 나타난 PbO_2 표면의 구조적 형태를 보여주는 SEM 사진이다. Figure 4.3에서와 마찬가지로 PbO_2 표면형태의 영향은 전류밀도를 조절했을 때에도 산화제 발생에서 크게 나타나지 않았다. 증착 전류밀도가 증가할수록 표면에서의 PbO_2 입자크기는 작아져 표면적은 넓어졌음에도 불구하고, 산화제 발생량은 Ti의 산화로 인하여 감소하였기 때문이다 (Figure 4.7a - 4.7c). 따라서, PbO_2 의 표면구조 보다는 Ti 기판 산화가 산화제 발생 성능을 결정하는 상대적으로 중요한 전극 특성이다.

증착 전류밀도가 PbO_2 표면구조에 미치는 영향은 선행연구와도 일치한다. 두 연구에서 전극의 실제 면적을 간접적으로 알려주는 이중층의 충전용량 (double layer capacitance)은 증착 전류밀도와 함께 증가하였고, SEM으로 관찰한 실제 PbO_2 의 표면구조는 충전용량 결과와 일치하는 것으로 보고되었다 (Da Silva et al. 2001; Munichandraiah 1992). 특히, Bootds 그룹은 각각 5, 20 mA/cm^2 에서 제조한 PbO_2 전극을 사용했을 때 두 전극들이 비슷한 O_3 발생효과를 보였고, 증착 전류밀도 증가로 인한 충전용량의 향상이 O_3 발생에 별다른 영향은 미치지 못했다고 보고하였다 (Da Silva et al. 2001). 두 전극의 O_3 발생성능이 비슷하게 나타난 점은 본 연구 결과 (Figure 4.7a)에서 확인할 수 있듯이 증착

전류밀도 범위가 좁아서 관찰된 결과로 보인다.

PbO_2 표면구조의 산화제 발생에 대한 영향은 마찬가지로 온도를 조절하여 제조한 Ti/PbO_2 전극에서도 관찰되었다. Ti/PbO_2 전극은 증착 온도에 따라 가장 극명한 표면구조 차이를 보임에도, 가장 활발한 산화제 발생을 보였던 65°C 에서 제조한 Ti/PbO_2 전극에서 PbO_2 의 입자 크기는 가장 큰 것으로 나타났다 (Figure 4.6d -4.6f). 본 연구에서 나타난 온도에 따른 PbO_2 의 구조적 차이는 선행연구 결과와 일치한다 (Li et al. 2009; Sirés et al. 2010; Velichenko et al. 2002).

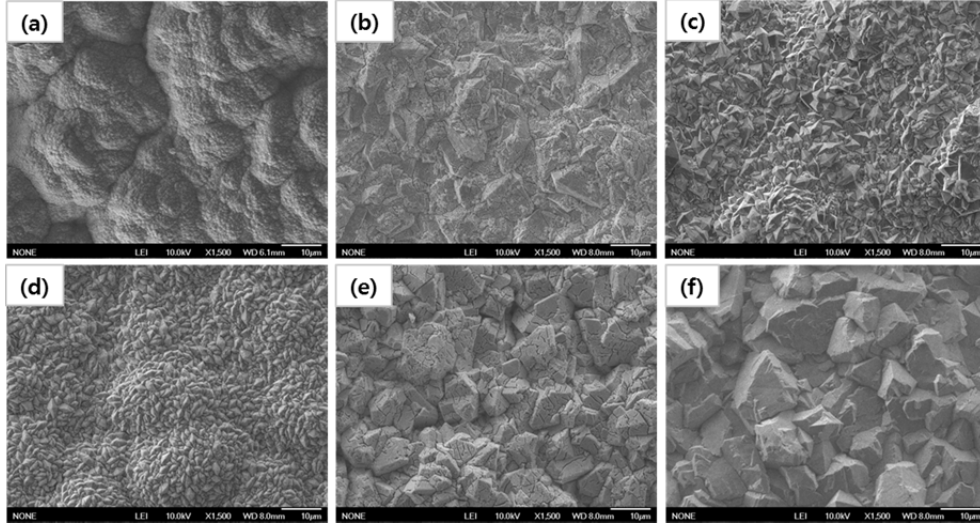


Figure 4.8. Scanning electron microscopy micrographs of Ti/PbO₂ surfaces deposited under controlled current density and temperature: (a) 0.5 mA/cm² (oxygen content: 10 at%) (b) 5 mA/cm² (13 at%) (c) 50 mA/cm² (39 at%) (d) 5 °C (28 at%) (e) 45 °C (10 at%) (f) 65 °C (8 at%)

Figure 4.9 는 전극 제조과정에서 PbO_2 증착 이전에 Pt 를 사전 코팅한 전극과 안 한 전극의 $\cdot\text{OH}$, O_3 발생을 비교한 결과이다. Pt 사전코팅은 Ti 기판의 산화를 억제시킬 목적으로 적용되었기 때문에, PbO_2 증착은 상대적으로 Ti 산화가 활발했던 1.0 M HNO_3 조건에서 수행되었다. 그리고 Figure 4.9 에서 Ti/PbO_2 의 결과는 Ti/Pt/PbO_2 와의 비교를 위해 앞서 Figure 4.7c 에서 사용된 데이터를 다시 한 번 사용하였다. Pt 사전코팅의 결과, Ti/Pt/PbO_2 전극이 Ti/PbO_2 전극보다 상대적으로 향상된 $\cdot\text{OH}$, O_3 발생 효과를 보였다. Ti/Pt/PbO_2 의 $\cdot\text{OH}$ 발생은 Ti/PbO_2 전극에서 보다 약 40%가, O_3 발생은 36% 상승하였다. Ti/Pt/PbO_2 전극은 Ti 기판이 거의 산화되지 않은 Ti/PbO_2 전극의 성능과 유사한 정도의 산화제 발생 성능을 갖는다. 이와 같은 결과는 금속 사전코팅이 기판의 산화를 억제시킬 수 있는 방법으로 적용될 수 있음을 의미한다. 사전코팅의 가능성은 기존 연구에서 일부 제안되긴 하였으나, 현재까지 성능 차이가 실험적으로 제시된 바는 없다 (Comninellis and Plattner 1982; Ueda et al. 1995).

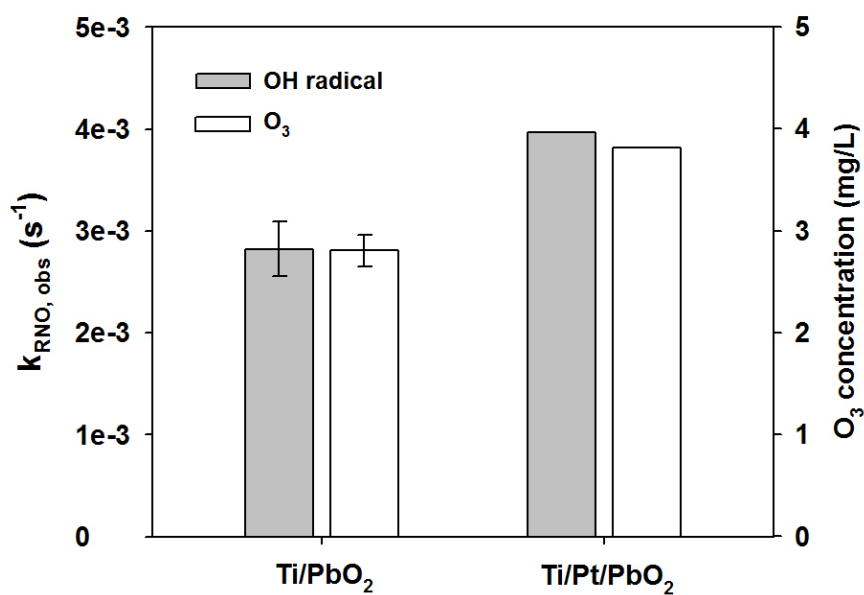


Figure 4.9. $\cdot\text{OH}$, O_3 generation at Ti/PbO_2 and Ti/Pt/PbO_2 electrodes prepared at 1.0 M HNO_3 condition; filled bar: $k_{\text{RNO}\cdot\text{OH}}$, empty bar: O_3 concentration at 10 min (50 mA/cm², $[\text{KH}_2\text{PO}_4]_0 = 0.2$ M, $[\text{RNO}] = 2 \times 10^{-5}$ M, pH = 7.1, 25 °C)

4.1.3. PbO₂ 결정구조의 영향

Figure 4.10은 앞서 증착시간, 전류밀도, 온도 및 HNO₃ 농도를 변화시켜 제조한 Ti/PbO₂ 전극들의 β - 결정상 함량과 산화제 (\cdot OH, O₃) 발생 간의 상관관계를 나타낸다. 결과에서 보여지듯이, $\alpha + \beta$ 혼합 구조를 가진 Ti/PbO₂ 전극에서는 \cdot OH (●), O₃ (○) 발생량과 β - 결정상 함량 사이에 특별한 상관관계가 관찰되진 않았다. 이러한 결과는 α -PbO₂ 보다 β -PbO₂ 전극에서 상대적으로 높은 O₃ 발생 효율을 보인 선행연구 결과와 일치하지 않는다 (Foller and Tobias 1982; Ruetschi et al. 1963). 이와 같은 차이는 순수한 α , β -PbO₂의 오존발생 특성을 비교한 선행연구와 달리, $\alpha + \beta$ 혼합 구조에서는 α -, β - 결정상 각각의 고유한 특성이 발현되지 않는 것으로 추정된다. 이에 대해서는 향후 추가적인 연구가 필요하다.

PbO₂ 전극들의 XRD 측정 기본 데이터 (raw data)에 대해서는 부록에 첨부하였다 (Figure S1).

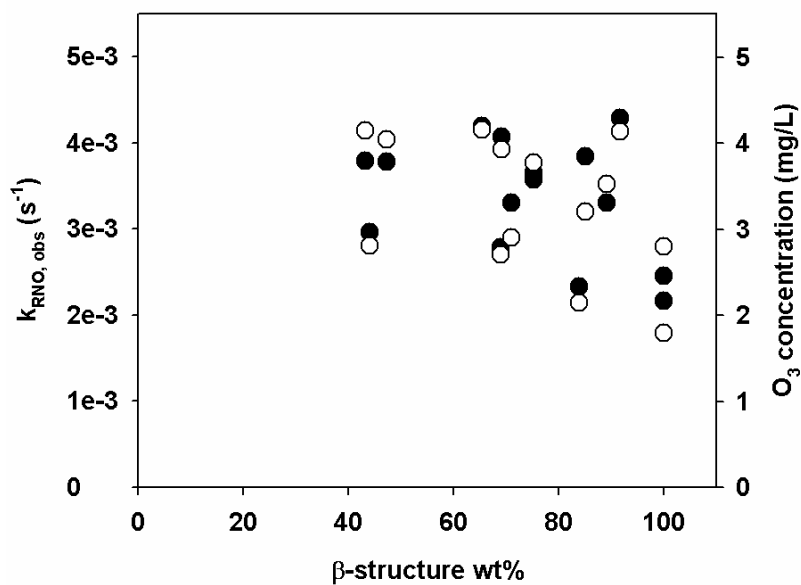


Figure 4.10. Correlation between oxidant generation ($\cdot\text{OH}$, O_3) and β -phase content of Ti/PbO_2 electrodes (●: $k_{\text{RNO}\cdot\text{OH}} (\text{s}^{-1})$, ○: O_3 concentration (mg/L), 50 mA/cm^2 , $[\text{KH}_2\text{PO}_4]_0 = 0.2 \text{ M}$, $[\text{RNO}] = 2 \times 10^{-5} \text{ M}$, $\text{pH} = 7.1$, 25°C)

4.1.4. 산소발생과전압의 영향

Figure 4.11는 앞서 증착시간, 전류밀도, 온도 및 HNO_3 농도를 변화시켜 제조한 Ti/PbO_2 전극들의 산소발생과전압 (E_{OEV})과 $\cdot\text{OH}$ (●), O_3 (○) 발생 간의 상관관계를 나타내고 있다. Figure 4.11에서 나타나듯이, 선형주사전위법으로 추정된 Ti/PbO_2 전극의 산소발생과전압은 약 0.35 - 0.45 V (vs. Ag/AgCl KCl sat'd)의 좁은 범위에 분포하는 것으로 나타났고, 선형주사전위 곡선 상에서도 전극 간에 산소발생과전압은 크게 다르지 않은 것을 확인하였다. 따라서, 선행연구와 달리 산소발생과전압과 산화제 생성 간의 상관관계를 찾아볼 순 없었다. 하지만, 이와 같은 결과로부터 산소발생과전압이 산화제 생성에 영향을 미치는 인자가 아니라는 결론을 내리기는 어렵다. 서로 다른 전극물질끼리 비교하거나, 도핑전극과 순수전극을 비교하여 산소발생과전압의 중요성을 보고했던 선행연구와는 달리 (Cao et al. 2007; Chen et al. 2005; Da Silva et al. 2003a), 본 연구에서는 순수한 PbO_2 로만 이루어진 전극들을 사용했기 때문에 산소발생과전압의 변화를 기대하기 어려울 수도 있다. 따라서, PbO_2 전극의 산화제 발생에 영향을 미친 특성으로는 산소발생과전압을 배제한 PbO_2 덮임률이나 Ti 기판산화 등의 특성이 더 주요했을 것으로 생각된다.

PbO_2 전극들의 LSV 측정 기본 데이터 (raw data)에 대해서는 부록에 첨부하였다 (Figure S2).

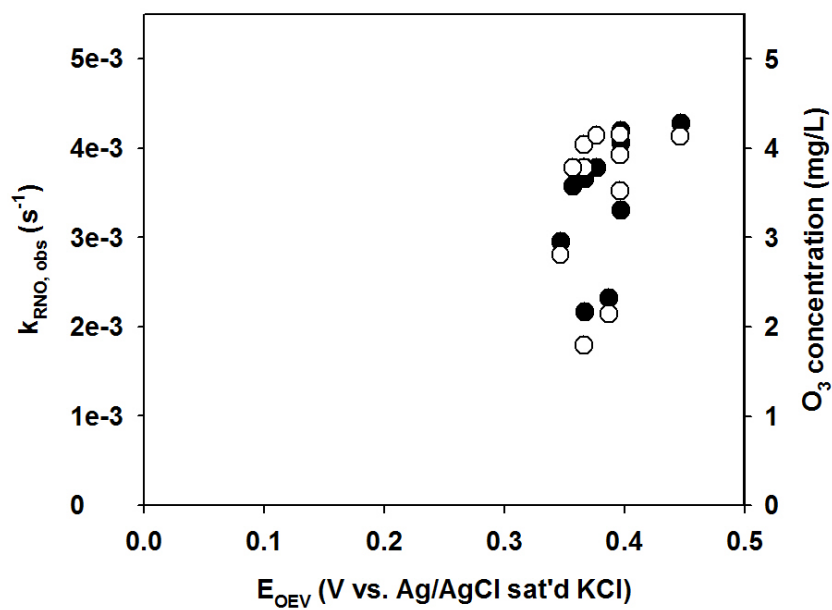


Figure 4.11. Correlation between oxidant generation ($\cdot OH$, O_3) and oxygen evolution overpotential (E_{OEV}) of Ti/PbO₂ electrodes (●: $k_{RNO, \cdot OH}$ (s^{-1}), ○: O_3 concentration (mg/L), 50 mA/cm², [KH₂PO₄]₀ = 0.2 M, [RNO] = 2×10^{-5} M, pH = 7.1, 25°C)

4.2. PbO₂ 전극의 산화제 발생 성능 및 발생 기작

4.2.1. 수산화라디칼, 오존 발생 성능

Figure 4.12는 50 mA/cm² 정전류 조건에서 Ti/PbO₂, Nb/BDD, Ti/IrO₂, Ti/RuO₂의 ·OH, O₃ 발생 차이를 나타낸다. Figure 4.12a에서 보여지듯이, Ti/PbO₂ 전극에서 Nb/BDD, Ti/IrO₂, Ti/RuO₂보다 월등하게 높은 ·OH 발생이 관찰되었다. 또한, Ti/PbO₂ 전극을 제외하고 세 가지 전극을 비교했을 때 (Figure 4.12b), Ti/IrO₂, Ti/RuO₂보다 Nb/BDD 전극에서 상대적으로 ·OH 발생이 활발했다. Ti/PbO₂ 전극에서의 RNO 유사일차속도상수는 $4.6 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 인 반면에 Nb/BDD, Ti/IrO₂, Ti/RuO₂에서는 3.5×10^{-4} , 5.6×10^{-5} , $8.0 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ 의 10 - 100배 낮은 유사일차속도상수가 나타났다. RNO와의 1:1 반응을 통한 ·OH의 발생농도 추정치는 Ti/PbO₂에서는 5분 동안 $1.5 \times 10^{-2} \text{ mM}$ 의 ·OH이, Nb/BDD에서는 $2.0 \times 10^{-3} \text{ mM}$, Ti/IrO₂에서는 $3.6 \times 10^{-4} \text{ mM}$, Ti/RuO₂에서는 $4.9 \times 10^{-4} \text{ mM}$ 의 ·OH이 발생된 것으로 나타난다. 정상상태 농도로는 각각 4.6×10^{-10} (Ti/PbO₂), 3.5×10^{-11} (Nb/BDD), 5.6×10^{-12} (Ti/IrO₂), 8.0×10^{-12} (Ti/RuO₂)에 해당한다.

한편, ·OH 발생과 마찬가지로 O₃ 발생에서도 나머지 세 전극보다 Ti/PbO₂ 전극에서 현저히 활발하게 나타났다 (Figure 4.9c). 그리고, 세 전극 사이에서도 Nb/BDD가 Ti/IrO₂, Ti/RuO₂에서보다 O₃가 잘 발생됐다.

5분의 반응시간 동안 Ti/PbO₂, Nb/BDD, Ti/IrO₂, Ti/RuO₂ 전극에서 각각 3.0 mg/L, 0.3 mg/L, 0.05 mg/L, 0.05 mg/L이 발생했고, ·OH과 마찬가지로 O₃ 발생에서도 전극 사이에 10 - 100배 성능 차이를 보였다. 이는 몰농도로 6.0×10⁻² mM, 6.0×10⁻³ mM, 1.0×10⁻³ mM, 1.0×10⁻³ mM에 해당한다. 즉, PbO₂와 BDD에서는 O₃이 ·OH보다 3 - 4배 많이 발생하였고, IrO₂와 RuO₂에서는 O₃, ·OH보다 10배 가량 많이 발생하였다.

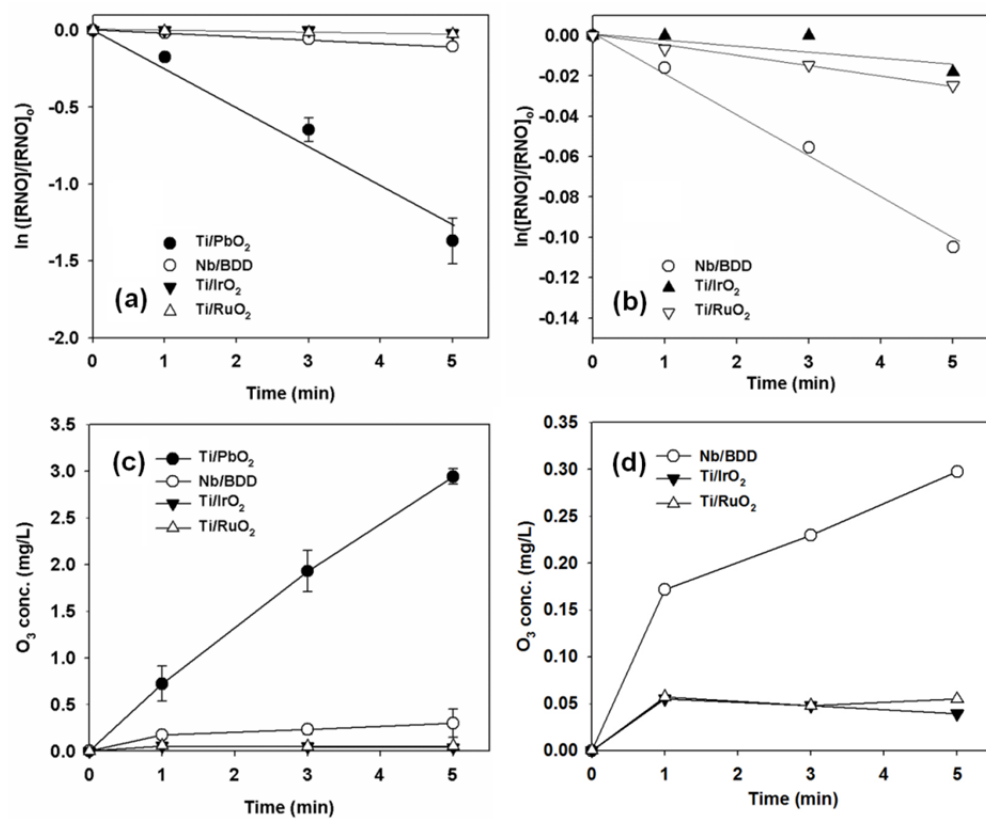


Figure 4.12. $\cdot\text{OH}$ and O_3 generation at Ti/PbO₂, Nb/BDD, Ti/IrO₂, Ti/RuO₂ electrodes: (a, b) $\cdot\text{OH}$ generation, (c, d) O_3 generation (50 mA/cm², $[\text{KH}_2\text{PO}_4]_0 = 0.2$ M, $[\text{RNO}] = 2 \times 10^{-5}$ M, pH = 7.1, 25 °C)

Table 4.1은 정전류, 정전압 조건에서 전기화학 셀을 운영하였을 때 각 조건에서 나타난 전류, 전압 및 $\cdot\text{OH}$ 에 의한 RNO의 유사일차속도상수를 나타낸 것이다. 앞선 50 mA/cm^2 의 정전류 조건에서 Ti/IrO₂과 Ti/RuO₂에서는 7 - 8 V 정도의 전압이 나타났고, Ti/PbO₂, Nb/BDD에서는 약 8 - 9 V 정도로 약 1 V 높은 전압이 나타났다. 따라서, 동일한 전해질, pH, 온도 조건에서 Ti/PbO₂, Nb/BDD의 평균전압 (8.5 V)으로 네 전극의 $\cdot\text{OH}$ 발생을 평가한 결과, Nb/BDD를 제외한 Ti/PbO₂, Ti/IrO₂, Ti/RuO₂에서 전류값이 $60 - 70 \text{ mA/cm}^2$ 로 약간 상승한 것만 감안하면 RNO의 유사일차속도상수는 정전류 조건에서의 결과와 크게 달라지지 않았다. 즉, 정전류나 정전압에서 산화제를 발생시킬 때 전극물질 사이에서 나타나는 전류 및 전압값의 차이는 전극물질들의 산화제 발생 성능 차이를 결정지을 만큼 영향력이 크지 않다.

전압의 영향을 배제하면, Figure 4.9의 결과는 Comninellis 그룹의 산화제 발생 모델에 따라 (Comninellis 1994), Ti/PbO₂ 전극은 $\cdot\text{OH}$ 과의 상호작용이 약한 비활성 전극에 속하는 반면에 나머지 세 전극은 $\cdot\text{OH}$ 과의 상호작용이 강한 활성 전극에 속하므로 RNO 탈색이 현저하게 낮게 나타났다고 해석할 수 있다. 하지만, 이와 같은 해석은 $\cdot\text{OH}$ 에 의해 높은 유기오염물 제어효과를 보인 BDD 전극이 가장 강한 비활성 전극이라고 제안한 선행연구와 모순을 갖게 된다 (Martínez-Huitle et al. 2004; Martínez-

Huitle et al. 2008). 또한, 동일한 조건에서 BDD 전극에 의한 RNO 탈색 속도는 선행연구와 비교해도 크게 다르지 않다 (정준선 2006). 따라서, 전극들의 $\cdot\text{OH}$ 과의 상호작용은 RNO에 의한 $\cdot\text{OH}$ 검출만으로는 비교하기 어렵다.

Figure 4.13은 Nb/BDD, Ti/IrO₂, Ti/RuO₂ 전극의 전류밀도에 따른 $\cdot\text{OH}$ 발생 변화를 나타내고 있다. 전류밀도를 50 mA/cm²에서 167 mA/cm²까지 증가시켜본 결과, Nb/BDD 전극에서는 RNO 탈색 속도가 현저히 빨라진 반면에 Ti/IrO₂, Ti/RuO₂ 전극에서는 거의 변화가 없었다. 전류의 증가로 $\cdot\text{OH}$ 발생 속도가 빨라지면서, $\cdot\text{OH}$ 상호작용이 약한 Nb/BDD 전극에서는 $\cdot\text{OH}$ 에 의해 RNO 탈색 또한 빨라졌다. 반면에 상호작용이 강한 Ti/IrO₂, Ti/RuO₂ 전극에서는 발생된 $\cdot\text{OH}$ 이 원자 형태의 산소로 전환되면서 RNO 탈색 속도가 크게 달라지지 않았다. 즉, 선행연구의 제안대로 Nb/BDD와 Ti/PbO₂ 전극은 비활성 전극에 속하고, Ti/IrO₂와 Ti/RuO₂는 활성 전극에 속한다고 볼 수 있고, 전극의 $\cdot\text{OH}$ 발생능과 $\cdot\text{OH}$ 과의 상호작용은 구별되어야 한다. Figure 4.12의 결과와 같이 단편적인 RNO 탈색 차이 비교만으로 활성/비활성 전극을 분류하는 데에는 일부 한계가 존재한다.

Table 4.1. Comparison between constant current and constant potential operation of Ti/PbO₂, Nb/BDD, Ti/IrO₂, Ti/RuO₂ electrodes ([KH₂PO₄]₀ = 0.2 M, [RNO] = 2 × 10⁻⁵ M, pH = 7.1, 25 °C)

Operation condition	Electrode	Current density (mA/cm ²)	Cell potential (V)	k _{RNO, obs} (s ⁻¹)
Constant current	Ti/PbO ₂	50	8 - 9	4.6×10 ⁻³
	Nb/BDD	50	8 - 9	3.5×10 ⁻⁴
	Ti/IrO ₂	50	7 - 8	5.6×10 ⁻⁵
	Ti/RuO ₂	50	7 - 8	8.0×10 ⁻⁵
Constant potential	Ti/PbO ₂	60	8.5	5.0×10 ⁻³
	Nb/BDD	50	8.5	3.7×10 ⁻⁴
	Ti/IrO ₂	70	8.5	7.2×10 ⁻⁵
	Ti/RuO ₂	70	8.5	2.0×10 ⁻⁴

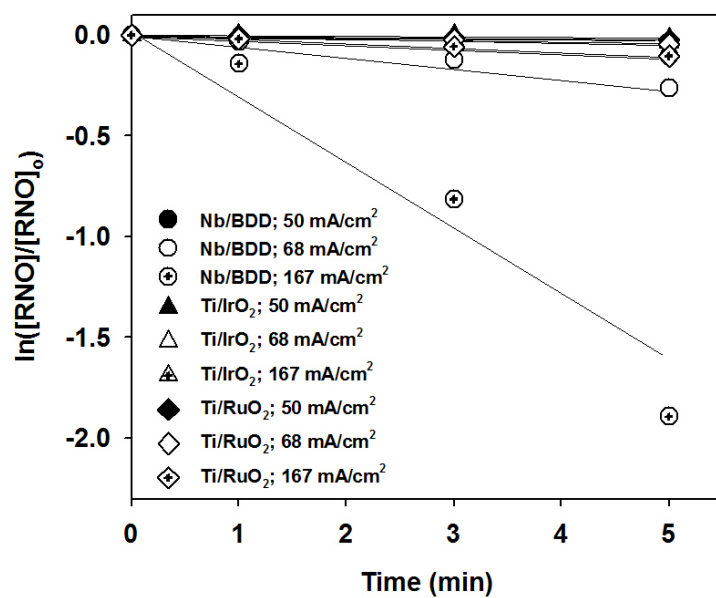


Figure 4.13. Effect of current density on $\cdot\text{OH}$ generation of Nb/BDD, Ti/IrO₂, Ti/RuO₂ electrodes ($[\text{KH}_2\text{PO}_4]_0 = 0.2 \text{ M}$, $[\text{RNO}] = 2 \times 10^{-5} \text{ M}$, pH = 7.1, 25 °C)

4.2.2. PbO₂ 표면과 수산화라디칼의 상호작용

Figure 4.14는 Ti/PbO₂, Nb/BDD 전극의 $\cdot\text{OH}$ 과의 상호작용을 비교하기 위해 두 가지 $\cdot\text{OH}$ 소거물질 (MeOH, t-BuOH)을 적용해본 결과이다. 앞서 RNO 탈색 비교만으로는는 활성/비활성 전극 분류에 한계가 있었기 때문에, $\cdot\text{OH}$ 과의 반응특성이 다른 것으로 알려진 과량의 MeOH (50 mM)과 t-BuOH (50 mM)을 사용하였다. 기존 연구에서는 과량의 t-BuOH은 벌크용액과 표면에 존재하는 일부 $\cdot\text{OH}$ 만 소거하는 반면, 과량의 MeOH은 벌크용액뿐만 아니라 표면에 있는 모든 $\cdot\text{OH}$ 까지 소거하는 것으로 제안된 바 있다 (Cho et al. 2005; El-Morsi et al. 2000; Kim and Choi 2002; Sun and Pignatello 1995).

Figure 4.14a에서 보여지듯이, Ti/PbO₂에서 발생하는 $\cdot\text{OH}$ 은 MeOH을 첨가하면 모두 소거된 반면, t-BuOH을 첨가했을 때는 거의 소거되지 않았다. 한편, Nb/BDD에서 발생하는 $\cdot\text{OH}$ 은 마찬가지로 MeOH에 의해서는 모두 소거되었고, t-BuOH에 의해서도 모두 소거되었다 (Figure 4.14b). 즉, 100%의 자유라디칼을 소거할 수 있을 정도로 과량의 소거물질을 주입했음에도 이러한 소거효과 차이가 발생하는 것은 Ti/PbO₂와 Nb/BDD는 서로 다른 $\cdot\text{OH}$ 흡착 특성을 가지고 있고, PbO₂ 표면에 $\cdot\text{OH}$ 이 강하게 흡착한 상태로 존재하고 있음을 의미한다.

$\cdot\text{OH}$ 소거물질 (MeOH, t-BuOH)이 O₃ 발생에 미치는 영향은 다음과

같다. Figure 4.14c에서 PbO_2 전극의 O_3 발생은 $\cdot\text{OH}$ 발생 결과와 마찬가지로 MeOH 에 의해서 O_3 이 모두 소거된 반면에 $t\text{-BuOH}$ 에 의해서는 별다른 변화가 없었다. 이와 달리, Nb/BDD 전극에서 발생된 O_3 는 MeOH 뿐만 아니라 $t\text{-BuOH}$ 에 의해서도 전부 소거되었다. 이러한 결과가 의미하는 바는 전기화학적 산화반응에 의해 발생하는 O_3 이 $\cdot\text{OH}$ 로부터 발생된다고 볼 수 있다. 또한, Nb/BDD 전극에서도 $\cdot\text{OH}$ 로부터 O_3 가 발생된다는 것은 $\cdot\text{OH}$ 이 BDD 표면에 흡착한 상태로 존재한다는 점을 의미한다. $\cdot\text{OH}$ 이 O_3 으로 발생되기 위해선 전극표면을 매개로 추가적으로 산화되어야 하지만, 벌크 용액 상으로 이미 떨어져 나간 $\cdot\text{OH}$ 은 다시 전극표면으로 와서 산화되기 어렵다. 따라서, Nb/BDD 전극에서의 $\cdot\text{OH}$ 은 표면으로부터 떨어져 벌크 용액 상에 존재한다기 보다는 표면에 흡착되어 있으며 Ti/PbO_2 전극과 비교하여 흡착력이 상대적으로 약한 상태로 존재할 것이다. 이와 같은 해석은 유기물 분해 결과에 기반한 전극물질들의 $\cdot\text{OH}$ 흡착력 차이 해석과도 일치한다 (Martínez-Huitle et al. 2004; Martínez-Huitle et al. 2008).

PbO_2 , BDD의 $\cdot\text{OH}$ 과의 흡착 특성 차이는 두 물질의 구조적인 면에서도 찾아볼 수 있다. PbO_2 는 Pb^{4+} 와 2개의 O^{2-} 가 결합되어 있는 이온결정구조 (ionic crystal structure)를 갖는다. 이온결정구조는 기본적으로 안정화되기 위하여 전기적으로 중성 상태를 만들려는 특성을 가지고 있다. 따라서,

일반적으로 산화금속 내의 금속 양이온과 OH 그룹의 흡착이 용이하게 일어나는 것으로 알려져 있다 (Boehm 1971; Sawyer 2003). 이와 달리, BDD는 탄소들이 포화결합으로 되어 있고, sp³ 구조로 탄소-탄소 간의 결합이 각각 낮은 에너지 상태로 있기 위해 최대한 벌어진 각이 된다 (Kraft 2007). 이미 표면구조가 매우 안정된 상태로 있기 때문에 PbO₂와 비교하여 상대적으로 BDD는 ·OH의 흡착이 어려운 구조를 갖고 있다.

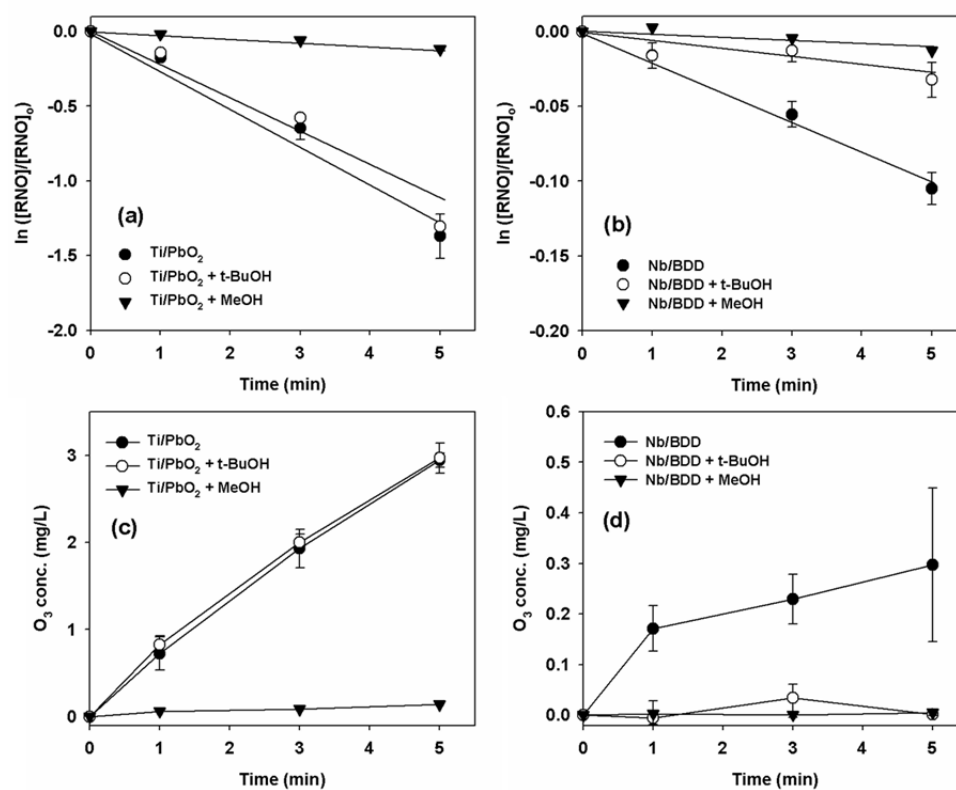


Figure 4.14. Effect of $\cdot\text{OH}$ scavengers (MeOH, t-BuOH) on $\cdot\text{OH}$ generation at Ti/PbO₂ and Nb/BDD electrodes ($[\text{KH}_2\text{PO}_4]_0 = 0.2 \text{ M}$, $[\text{RNO}] = 2 \times 10^{-5} \text{ M}$, $[\text{MeOH}] = 50 \text{ mM}$, $[\text{t-BuOH}] = 50 \text{ mM}$, $\text{pH} = 7.1$, 25°C)

Figure 4.15는 전해질 상에 질소 배기를 했을 때와 안 했을 때의 O_3 발생을 비교하는 결과이다. Ti/PbO_2 전극과 Nb/BDD 전극은 O_3 발생에서 질소 배기에 대한 영향이 상반되게 나타났다. 결과에 나타나듯이, Ti/PbO_2 전극에서는 질소 배기에 의해 O_3 발생이 거의 영향을 받지 않은 반면에 Nb/BDD 전극은 질소 배기를 했을 때 O_3 발생이 현저하게 감소하였다. 질소 배기는 벌크 용액 상에 녹아있는 산소를 제거하는 역할을 한다. 이에 따르면 Ti/PbO_2 전극에서의 O_3 발생에는 벌크 용액의 O_2 가 참여하지 않지만, Nb/BDD 전극에서는 O_3 가 발생하는데 벌크 용액에 있는 O_2 가 참여함을 의미한다. 즉, 기존연구에서 제시되었던 표면에 흡착한 $\cdot OH$ 이 흡착 산소종으로 산화된 후 O_3 로 발생된다는 O_3 발생 기작은 PbO_2 전극에는 해당된다. 하지만, BDD 전극에서는 표면에 흡착한 $\cdot OH$ 에 의해 생성된 원자 산소가 전해질 상의 O_2 와 반응하여 O_3 가 된다.

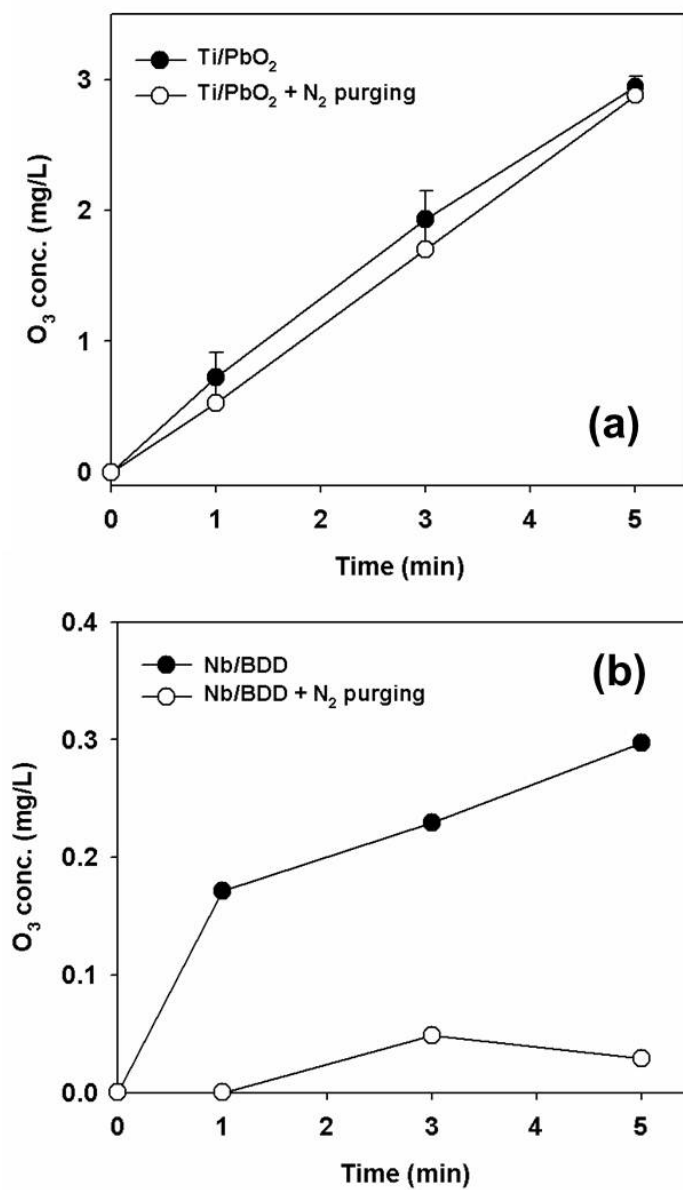


Figure 4.15. Effect of N₂ purging on O₃ generation at Ti/PbO₂ (a) and Nb/BDD (b) (50 mA/cm², [KH₂PO₄]₀ = 0.2 M, pH = 7.1, 25 °C)

4.2.3. 유기물 산화력 평가

Figure 4.16는 네 가지 전극물질 (Ti/PbO₂, Nb/BDD, Ti/IrO₂, Ti/RuO₂)의 chloranilic acid 산화 정도를 나타낸다. 10분의 반응시간 동안 chloranilic acid는 네 가지 전극물질에 의해 5 – 15% 정도의 산화 되었다. 전극물질 사이에서는 큰 차이는 아니지만 Nb/BDD에서의 산화가 상대적으로 가장 높았으며, 다음으로 Ti/PbO₂, Ti/RuO₂, Ti/IrO₂ 순으로 나타났다.

일반적으로 유기물의 전기화학적 산화작용은 직접산화 (direct electrolysis)와 간접산화 (indirect electrolysis)로 구분하여 설명할 수 있다. 직접산화는 유기오염물이 전극 표면에 흡착하고 전자를 전극에 직접 잃으면서 산화되는 기작이고, 간접산화는 전기화학적으로 발생된 산화제에 의해 유기오염물이 산화되는 기작이다. 또한, 간접산화 과정에서는 여러 가지 산화물이 복합적으로 작용할 수 있다 (Panizza and Cerisola 2009). Figure 4.16의 결과는 chloranilic acid가 산화되면서 단순히 흡광도가 감소한 정도를 나타낸 것이기 때문에, 직접산화와 간접산화를 모두 내포하고 있다. 따라서, Figure 4.16만으로는 $\cdot\text{OH}$ 및 O₃에 의한 산화효과를 비교할 수는 없다.

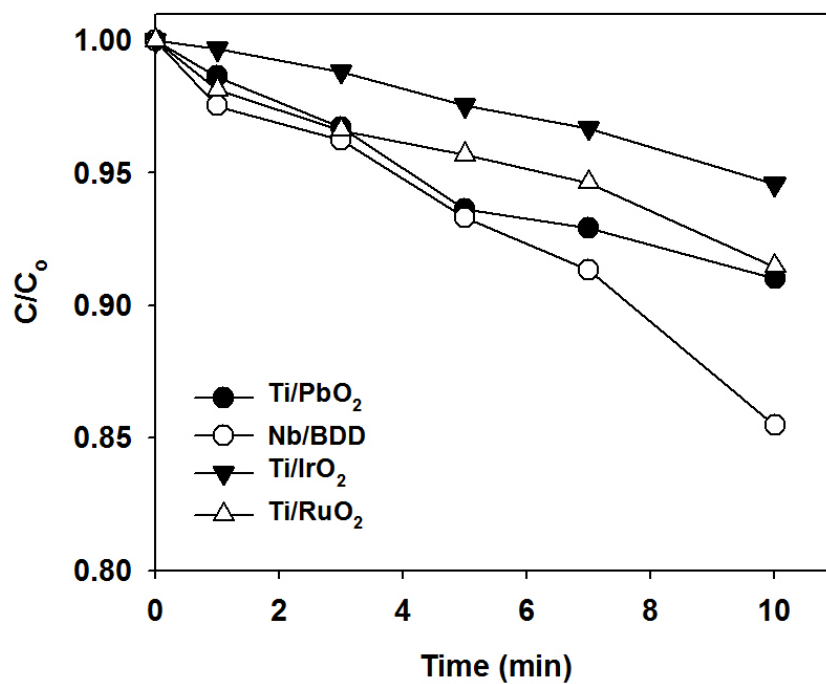


Figure 4.16. Oxidation of chloranilic acid at Ti/PbO₂, Nb/BDD, Ti/IrO₂, Ti/RuO₂ electrodes (50 mA/cm², [chloranilic acid] = 450 mg/L, [KH₂PO₄]₀ = 0.2 M, pH = 7.1, 25°C)

Figure 4.17는 각 전극의 chloranilic acid 산화과정에서 $\cdot\text{OH}$ 소거물질의 영향을 살펴 본 결과이다. 그림과 같이, Nb/BDD 전극에서는 $\cdot\text{OH}$, O_3 실험 (Figure 4.14)과 마찬가지로 MeOH, t-BuOH 모두에 의해서 소거효과가 있었던 반면에 Ti/PbO₂, Ti/IrO₂, Ti/RuO₂ 전극에서는 $\cdot\text{OH}$ 소거물질에 의한 소거효과가 거의 없었다.

Figure 4.18은 Figure 4.17에서의 $\cdot\text{OH}$ 소거물질의 영향을 고려하여 네 전극에서 $\cdot\text{OH}$ 및 O_3 에 의한 chloranilic acid의 산화 정도를 나타낸 것이다. 그림과 같이, Nb/BDD 전극에서 chloranilic acid의 9%는 $\cdot\text{OH}$ 및 O_3 에 의해 산화되었고, 나머지 전극에서는 거의 모두 직접산화 및 higher oxide를 통해서만 chloranilic acid가 산화되었다. 한편, O_3 generator를 통해 생산한 순수한 O_3 만을 약 0.3 mg/L, 3 mg/L 농도로 5분 동안 chloranilic acid와 반응시킨 결과, 두 농도조건에서 모두 O_3 에 의한 chloranilic acid의 산화효과는 거의 관찰되지 않았다. 즉, BDD 전극에서 chloranilic acid의 산화효과는 주로 전극 표면에 약하게 흡착해 있는 $\cdot\text{OH}$ 에 의한 것으로 볼 수 있다. 결과적으로 chloranilic acid에 대해서 약하게 흡착한 $\cdot\text{OH}$ 이 강하게 흡착한 $\cdot\text{OH}$ 이나 O_3 , higher oxide (MO_{x+1})보다 높은 반응성을 가지고 있는 것으로 보여진다.

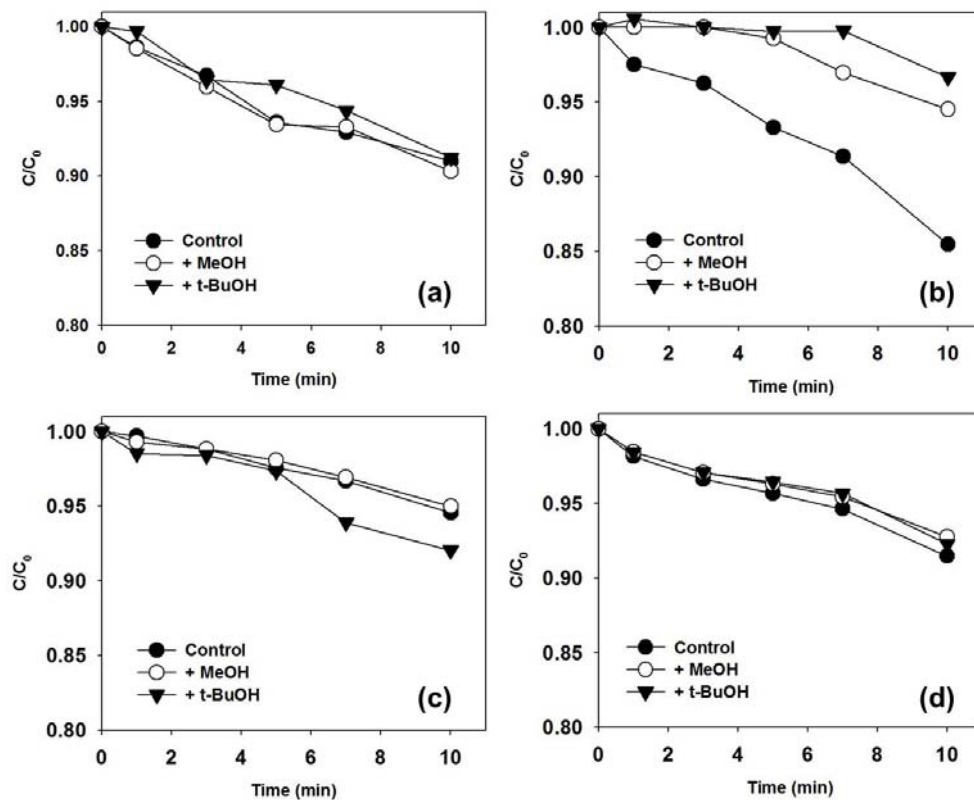


Figure 4.17. Effect of OH scavengers (MeOH, t-BuOH) on chloranilic acid oxidation at (a) Ti/PbO₂, (b) Nb/BDD, (c) Ti/IrO₂, (d) Ti/RuO₂ electrodes (50 mA/cm², [chloranilic acid] = 450 mg/L, [KH₂PO₄]₀ = 0.2 M, [MeOH] = 50 mM, [t-BuOH] = 50 mM, pH = 7.1, 25 °C)

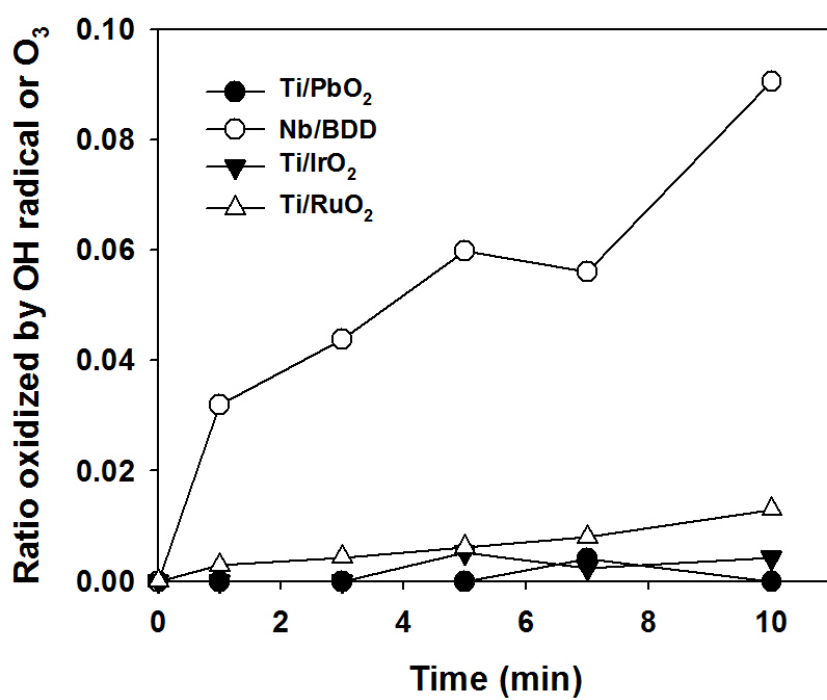


Figure 4.18. Effect of $\cdot\text{OH}$ generated at Ti/PbO_2 , Nb/BDD , Ti/IrO_2 , Ti/RuO_2 electrodes on chloranilic acid oxidation (50 mA/cm^2 , $[\text{chloranilic acid}] = 450 \text{ mg/L}$, $[\text{KH}_2\text{PO}_4]_0 = 0.2 \text{ M}$, $\text{pH} = 7.1$, 25°C)

Figure 4.19은 네 가지 전극물질 (Ti/PbO₂, Nb/BDD, Ti/IrO₂, Ti/RuO₂)의 reactive orange 16 염료에 대한 산화 효과를 나타낸다. 전극의 유기오염물 제어능력 평가를 위해 chloranilic acid와 함께 적용된 reactive orange 16는 O₃에 대한 반응성이 좋으며, 고체 표면과의 상호작용도 좋은 물질로 알려져 있다 (Koyuncu 2002; Muruganandham and Swaminathan 2006; Tizaoui and Grima 2011). chloranilic acid와 달리, reactive orange 16는 PbO₂, BDD, IrO₂ 및 RuO₂ 전극 순으로 제거되는 것으로 나타났다. 45분의 반응시간 동안 PbO₂ 전극에 의해서는 90%의 reactive orange 16 염료가 제거되었고, BDD에 의해서는 50%, IrO₂와 RuO₂에 의해서는 25% 제거되었다. 이러한 reactive orange 16의 제어 효과는 chloranilic acid와 마찬가지로 산화제에 의한 간접산화 및 전극표면의 매개로 한 직접산화가 함께 작용한 결과로, 'OH 소거물질을 적용하여 'OH 및 O₃에 의한 염료 제어효과를 좀 더 살펴보았다.

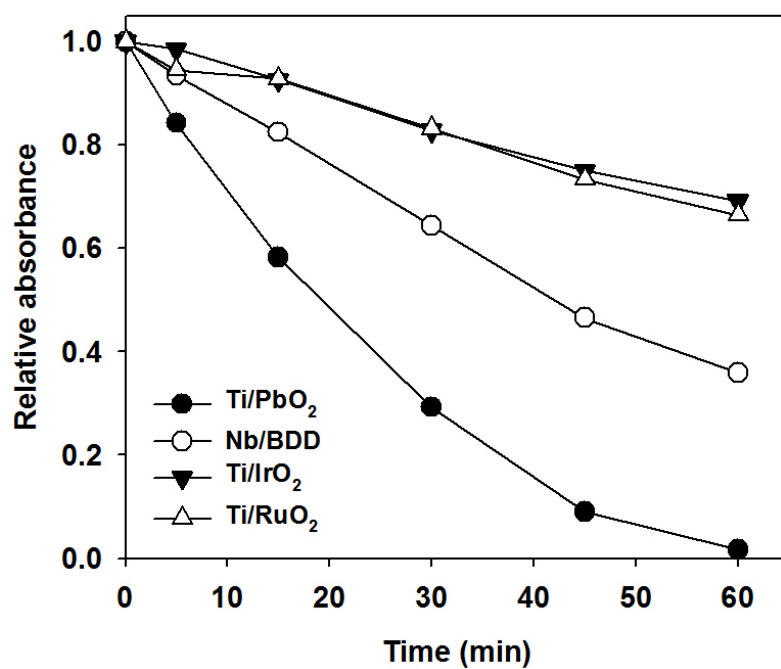


Figure 4.19. Oxidation of reactive orange 16 at Ti/PbO₂, Nb/BDD, Ti/IrO₂, Ti/RuO₂ electrodes (50 mA/cm², [reactive orange 16] = 50 mg/L, [KH₂PO₄]₀ = 0.2 M, pH = 7.1, 25 °C)

Figure 4.20 은 각 전극의 reactive orange 16 산화과정에서 $\cdot\text{OH}$ 소거물질의 영향을 살펴 본 결과이다. 앞선 $\cdot\text{OH}$, O_3 실험결과 (Figure 4.14)와 마찬가지로, Ti/PbO_2 전극에서는 MeOH 에 의해서만 소거효과가 있었고, Nb/BDD 전극에 대해서는 MeOH , $t\text{-BuOH}$ 모두에 의해서 소거효과가 있었다. 한편, Ti/IrO_2 , Ti/RuO_2 전극에서는 $\cdot\text{OH}$ 소거물질에 의한 소거효과가 관찰되지 않았다. $\cdot\text{OH}$ 소거물질 첨가에도 제거된 일부 염료는 직접산화에 의해 제어된 것이다. 그리고, IrO_2 와 RuO_2 전극의 경우에는 higher oxide (MO_{x+1})가 생성되기 때문에, $\cdot\text{OH}$ 소거물질 첨가에도 제거된 비율은 직접산화 및 higher oxide 에 의한 효과이다.

Figure 4.21 는 Figure 4.20 에서의 $\cdot\text{OH}$ 소거물질의 영향을 고려하여 네 전극에서 $\cdot\text{OH}$ 및 O_3 에 의한 reactive orange 16 염료의 산화 정도를 나타낸 것이다. 그림과 같이, Ti/PbO_2 전극에서는 45 분 동안 제거된 47%의 $\cdot\text{OH}$ 및 O_3 에 의해 산화되었고. Nb/BDD 전극에서는 제거된 34%가 $\cdot\text{OH}$ 및 O_3 에 의해 산화되었다. 반면, Ti/IrO_2 및 Ti/RuO_2 에서는 $\cdot\text{OH}$ 및 O_3 에 의한 산화는 관찰되지 않았다.

한편, O_3 generator 를 통해 생산한 순수한 O_3 만을 약 0.3 mg/L, 3 mg/L 농도로 5 분 동안 reactive orange 16 와 반응시킨 결과, 두 농도조건에서 각각 12%, 25%의 제어효과가 관찰되었다. 이러한 결과는 $\cdot\text{OH}$ 이 일반적으로 O_3 보다 강력한 산화제로 알려져 있으나, reactive orange 16 는

O_3 에 대해서도 좋은 반응성을 갖는 것을 의미한다. 전기화학적 반응 시스템에서는 다양한 반응이 복합적으로 일어나기 때문에, $\cdot OH$ 및 O_3 각각의 reactive orange 16 에 대한 반응성을 정확하게 비교하기는 어렵다. 따라서, 강하게 흡착한 $\cdot OH$ 기반의 산화제종과 약하게 흡착한 $\cdot OH$ 기반의 산화제종으로 분류하여 각 산화제 그룹의 reactive orange 16 와의 반응성을 비교하였다. 앞선, $\cdot OH$, O_3 발생농도로부터 강하게 흡착한 $\cdot OH$ 기반의 산화제는 5 분 동안 $\sim 10^{-2}$ mM order 가, 약하게 흡착한 $\cdot OH$ 기반의 산화제는 $\sim 10^{-3}$ mM order 가 발생된다고 가정하였다. 염료의 제거량을 통해 반응성을 계산한 결과, $\sim 10^0$ 개의 강하게 흡착한 $\cdot OH$ 기반의 산화제 분자에 의해서 $\sim 10^0$ 개의 reactive orange 16 분자가 제어되는 것으로 나타났다. 그리고, 약하게 흡착한 $\cdot OH$ 기반의 산화제도 reactive orange 16 와 비슷한 반응성을 갖는 것으로 나타났다. 즉, 전극표면과의 상호작용이 용이한 reactive orange 16 에 대해서는 $\cdot OH$ 의 흡착력에 의한 반응성이 크게 다르지 않다.

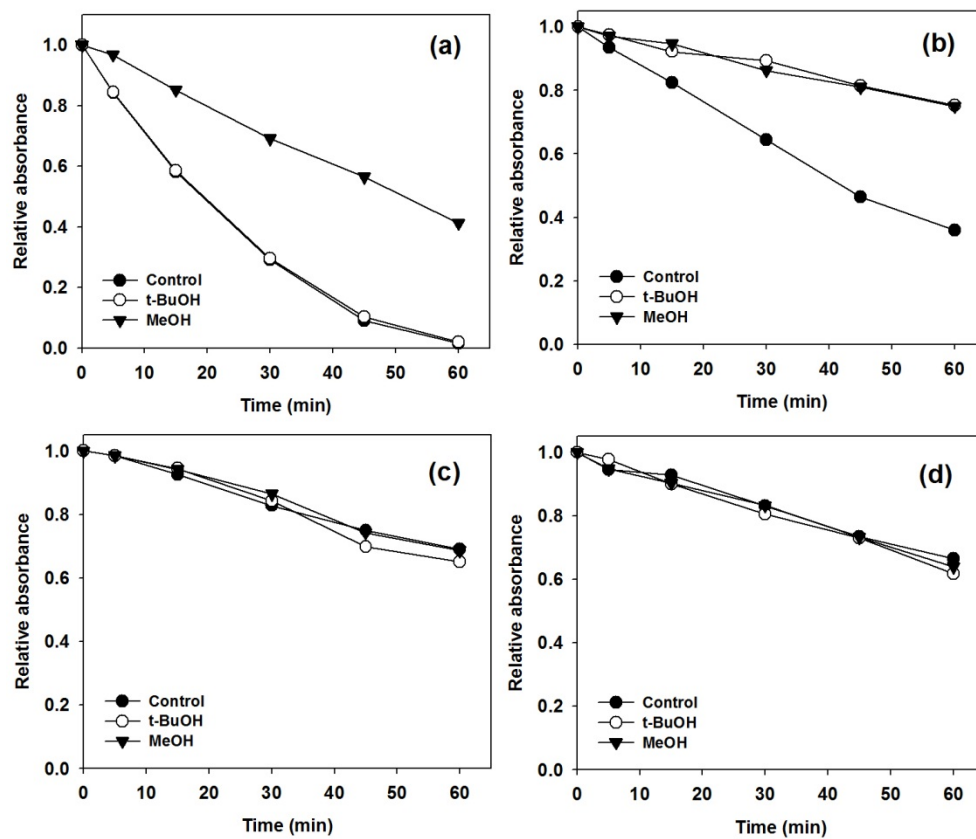


Figure 4.20. Effect of $\cdot\text{OH}$ scavengers (MeOH, t-BuOH) on reactive orange 16 oxidation at (a) Ti/PbO₂, (b) Nb/BDD, (c) Ti/IrO₂, (d) Ti/RuO₂ electrodes (50 mA/cm², [reactive orange 16] = 50 mg/L, [KH₂PO₄]₀ = 0.2 M, [MeOH] = 50 mM, [t-BuOH] = 50 mM, pH = 7.1, 25 °C)

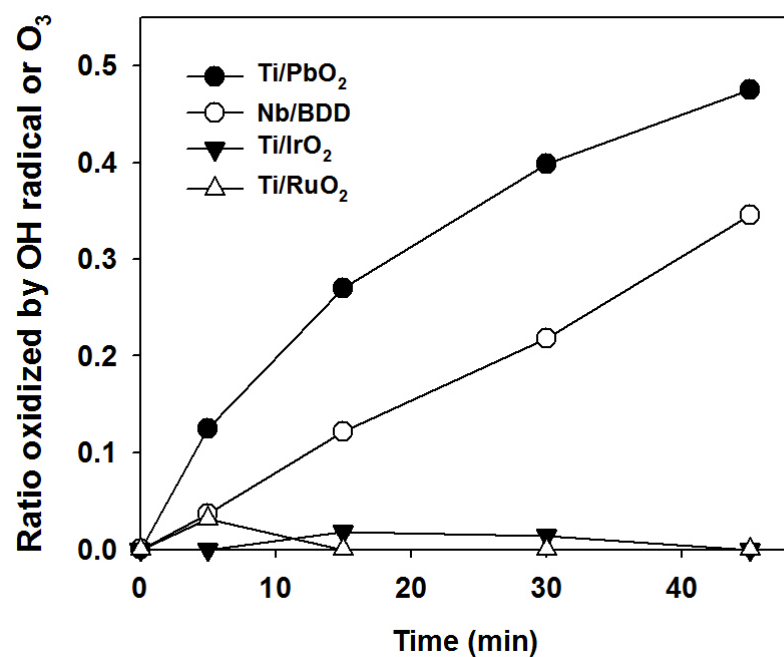


Figure 4.21. Effect of $\cdot\text{OH}$ generated at Ti/PbO₂, Nb/BDD, Ti/IrO₂, Ti/RuO₂ electrodes on reactive orange 16 oxidation (50 mA/cm², [reactive orange 16] = 50 mg/L, [KH₂PO₄]₀ = 0.2 M, pH = 7.1, 25 °C)

4.2.4. 활성면적의 영향

앞서, PbO_2 전극에서 활성면적에 따라 산화제 발생 성능이 달라졌듯이, Ti/PbO_2 전극과 Nb/BDD 전극 사이에도 활성면적 차이로 인하여 산화제 발생 성능에 차이가 발생했을 가능성이 있다.

Figure 4.22은 Ti/PbO_2 전극과 Nb/BDD 전극의 활성면적이 산화제 발생에 미친 영향을 알아보기 위해 $A_{\%act}$ 를 측정한 결과를 나타낸다. Ti/PbO_2 에서는 $A_{\%act}$ 가 약 85%, Nb/BDD 에서는 약 20%로, Nb/BDD 보다 Ti/PbO_2 에서 $A_{\%act}$ 가 현저히 높게 나타났다. 산화제 발생 결과에서도 $\cdot\text{OH}$, O_3 발생 모두 Ti/PbO_2 가 Nb/BDD 보다 월등히 높았기 때문에, 경향성 측면에서는 상관관계가 있는 것으로 보였다. 하지만, Ti/PbO_2 전극과 달리, Nb/BDD 전극은 활성면적과 산화제 발생 간 상관관계가 확실하게 확인되지 않았기 때문에 Figure 4.22의 결과만으로 두 전극 사이의 산화제 발생 차이가 전극의 활성면적 때문이라고 결론 내리기에는 한계가 있다.

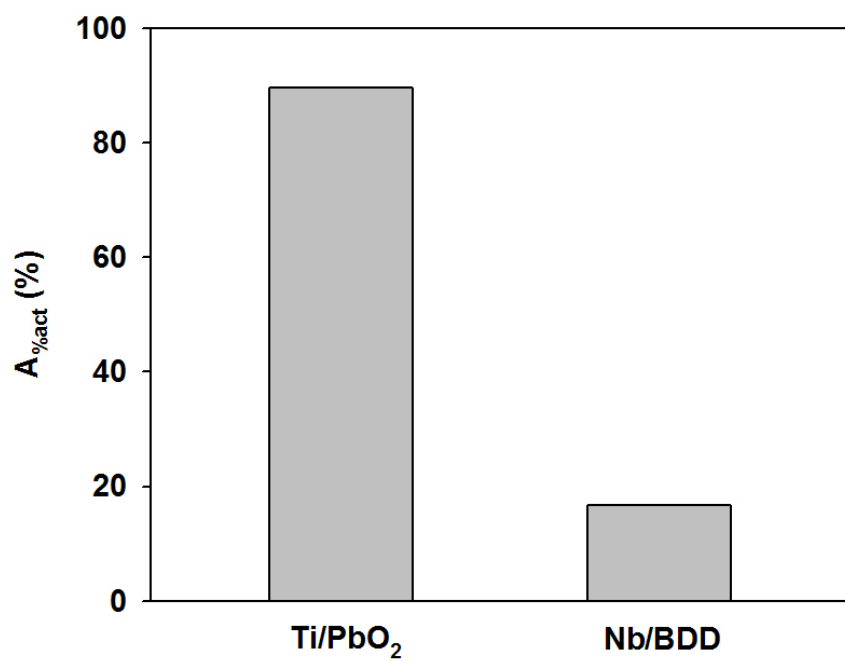


Figure 4.22. $A_{\%act}$ of Ti/PbO₂ and Nb/BDD electrodes ($[K_3Fe(CN)_6] = 5$ mM, $[KCl] = 100$ mM, 0.5 V vs. Ag/AgCl KCl (sat'd))

Table 4.2는 Nb/BDD 전극과 보론 도핑량에 따른 Si/BDD 전극의 $A_{\%act}$ 와 산화제 ($\cdot OH$, O_3) 발생을 나타낸다. 일반적으로 보론 도핑은 다이아몬드 층의 전도성을 향상시키는 역할을 한다 (Kraft 2007). 도핑량이 다른 BDD 층의 저항을 측정한 결과, 보론 도핑량을 100 ppm에서 10000 ppm까지 증가시킴에 따라 저항은 9500 Ω 에서 10 Ω 까지 감소하였다. 또한, 도핑량이 증가함에 따라 $A_{\%act}$ 도 15%에서 26%로 향상되었다. 산화제 발생 실험 결과에서는 보론 도핑량에 따라 $\cdot OH$ 발생은 증가한 반면, O_3 발생은 반대로 감소하는 경향을 보였다. 이 때, 가장 보론 함량이 높은 전극이 낮은 전극보다 RNO의 유사일차속도상수는 약 5배 정도 높았고, O_3 발생은 4배 가량 낮았다. $\cdot OH$ 발생은 정상상태 농도로 환산하였을 때, 100 ppm의 보론이 도핑된 전극에서는 5분 동안 1.5×10^{-11} mM의 $\cdot OH$ 이 검출되었고, 10000 ppm의 보론이 도핑된 전극에서는 6.8×10^{-11} mM의 $\cdot OH$ 이 검출되었다. O_3 은 100 ppm의 보론이 도핑된 전극에서 5분 동안 7.3×10^{-3} mM (0.33 mg/L)가 발생되었고, 10000 ppm의 보론이 도핑된 전극에서는 1.6×10^{-3} mM (0.08 mg/L)가 발생되었다. 이러한 결과는 앞서 PbO_2 전극에서 활성면적에 따라 $\cdot OH$, O_3 발생이 모두 증가했던 것과는 다른 양상이다. BDD 전극에서 다른 양상을 보인 이유는 보론도핑 함량이 증가하면서 전극의 활성지점 증가로 $\cdot OH$ 발생도 촉진되지만, $\cdot OH$ 이 O_3 으로 전환되는

과정에서 효율을 떨어뜨리는 인자가 있었을 것으로 생각된다. BDD와 PbO_2 의 $\cdot\text{OH}$ 상호작용 차이로부터 한 가지 예상되는 바는 보론이 도핑되면서 전극에서의 $\cdot\text{OH}$ 흡착력이 감소하면서 전극표면을 매개로 O_3 로 산화되기가 어려웠을 것으로 추정된다.

한편, Nb/BDD와 Si/BDD 전극의 특성을 비교해보면, Nb/BDD는 저항이 네 가지 Si/BDD 전극들과 비교하여 가장 낮았다는 점으로부터 보론 도핑량이 10,000 ppm 보다 높을 것으로 추정된다. 그럼에도 불구하고, Nb/BDD 전극은 2,500 ppm ([B/C])의 Si/BDD 전극과 비슷한 $\cdot\text{OH}$, O_3 발생 성능을 보였다. 이러한 결과는 BDD의 저항 외에도 전극 성능에 영향을 주는 인자가 있다는 점을 시사한다. 우선적으로 Nb/BDD 전극과 Si/BDD 전극은 기판종류가 다르다는 차이가 있다. Si 기판과 달리 Nb와 같이 금속기판을 사용할 경우, 다이아몬드 증착과정에서 금속 카바이드(carbide) 층이 생긴다 (Kraft 2007). Nb 카바이드의 경우, 탄소 함량이 감소할수록 ($\text{NC}_{0.98} - \text{NC}_{0.76}$) 저항이 상온에서 $39 \mu\Omega \text{ cm}$ 에서 $155 \mu\Omega \text{ cm}$ 까지 증가하게 된다 (Allison et al. 1987). 반면, Nb 금속의 저항은 상온에서 약 $15 \mu\Omega$ 로 (Maglić et al. 1994), Nb 카바이드보다 상대적으로 낮기 때문에 Nb 카바이드 층이 Nb과 BDD 층 사이에서 접촉저항으로 작용하여 산화제 발생 성능이 상대적으로 떨어졌을 가능성이 있다. 하지만, 정확한 원인에 대해서는 향후 추가적인 연구가 필요하다.

Table 4.2. Effect of boron doping level on active surface area and $\cdot\text{OH}$, O_3 generation at Si/BDD electrode ($A_{\% \text{act}}$: $[\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6] = 5 \text{ mM}$, $[\text{KCl}] = 100 \text{ mM}$, 0.5 V vs. Ag/AgCl KCl (sat'd); oxidant generation: $50 \text{ mA}/\text{cm}^2$, $[\text{KH}_2\text{PO}_4]_0 = 0.2 \text{ M}$, $[\text{RNO}] = 2 \times 10^{-5} \text{ M}$, $\text{pH} = 7.1$, 25°C)

Electrode	[B/C] (ppm)	Resistivity ($\Omega \cdot \text{cm}$)	$A_{\% \text{act}}$ (%)	$k_{\text{RNO, obs}}$ (s^{-1})	O_3 conc. at 5 min (mg/L)
Si/BDD	100	2.5×10^{-4}	15	1.4×10^{-4}	0.33
	2500	1.7×10^{-4}	17	3.1×10^{-4}	0.27
	5000	5.8×10^{-5}	19	5.0×10^{-4}	0.1
	10000	3.8×10^{-5}	26	6.7×10^{-4}	0.08
Nb/BDD	unknown	2.0×10^{-6}	17	3.5×10^{-4}	0.29

Figure 4.23은 현재까지 연구에서 사용된 다양한 증착 조건에서 제조된 Ti/PbO₂ 전극들과 BDD 전극과의 비교에 사용된 0.01 M HNO₃ 조건에서 제조된 Ti/PbO₂, Nb/BDD, 그리고 보론 도핑량이 다르게 제조된 Si/BDD 전극들의 활성면적과 산화제 ([•]OH, O₃) 발생 사이에 상관관계를 나타낸 것이다. 우선적으로 다양한 조건에서 제조된 Ti/PbO₂ 전극들이 A_{%act}와 [•]OH, O₃ 발생 면에서 상대적으로 넓은 분포를 나타내고 있고, 대체적으로 A_{%act}에 따라 [•]OH, O₃ 발생이 선형으로 증가하는 양상을 보이고 있다. 0.01 M HNO₃에서 제조된 Ti/PbO₂ 전극의 산화제 발생도 대체적으로 이 관계에 부합하는 것으로 보인다. A_{%act}에 따라 [•]OH, O₃ 발생이 반대되는 경향을 보였던 BDD 전극은 적어도 [•]OH 발생만큼에 있어서는 PbO₂ 전극들과 유사한 기울기를 보여 같은 관계에 놓여있는 것을 확인할 수 있다. 즉, H₂O가 전극의 활성지점을 매개로 분해되면서 [•]OH이 전극의 활성지점에 흡착되는 과정을 거치기 때문에 A_{%act}와 밀접한 관련을 보인 것으로 생각된다. 하지만 흡착된 [•]OH이 O₃로 산화되는 과정에서는 산화 효율이 좋은 조건이라면 A_{%act}와 밀접한 관련성을 보일 수 있으나, 효율이 나쁜 조건이라면 [•]OH이 다른 반응에 참여하여 A_{%act}와의 상관관계가 떨어질 수 있을 것이다.

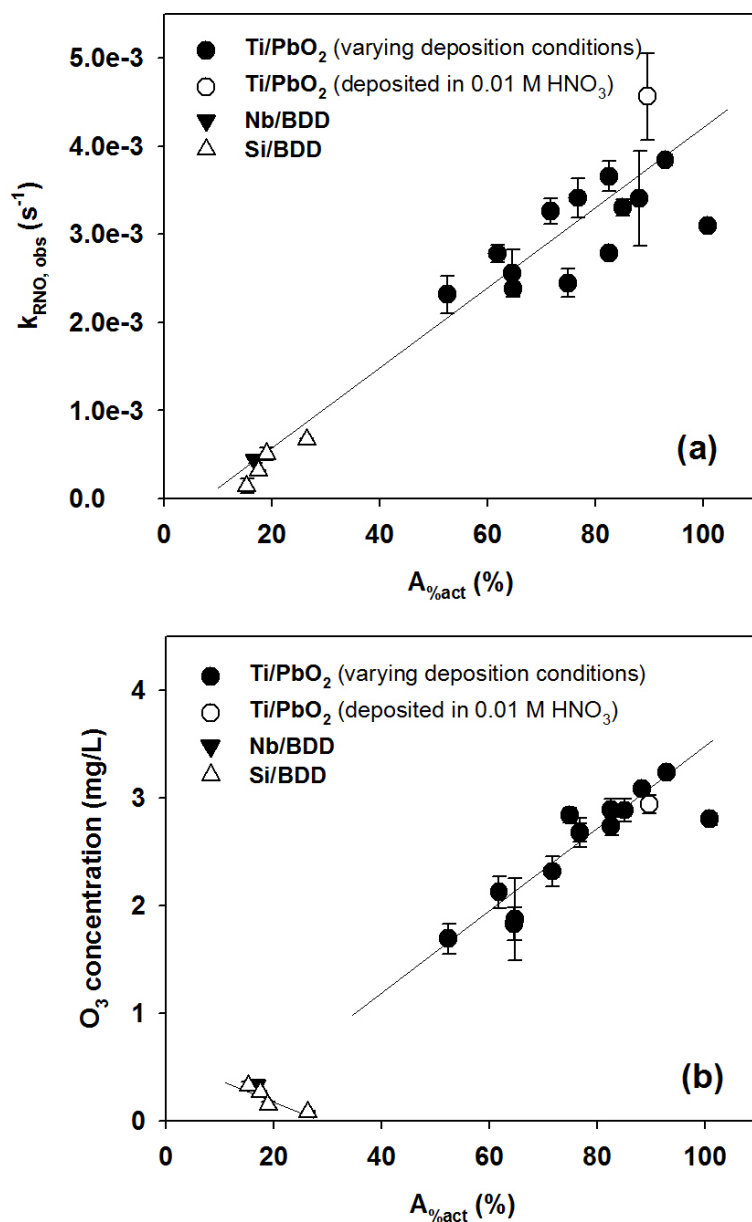


Figure 4.23. Correlation between $A_{\%act}$ and oxidant generation ($\cdot OH$, O_3) at Ti/PbO₂, Nb/BDD and Si/BDD electrodes (50 mA/cm^2 , 5 min, $[KH_2PO_4]_0 = 0.2 \text{ M}$, $[RNO] = 2 \times 10^{-5} \text{ M}$, pH = 7.1, 25 °C)

4.2.5. 전극 저항의 영향

Figure 4.24는 PbO_2 , BDD 막의 저항과 $\cdot\text{OH}$, O_3 발생의 상관관계를 나타내고 있다. BDD 전극에서는 전극 저항이 산화제 발생과 밀접한 관계를 보였기 때문에 전극물질의 저항이 PbO_2 와 BDD의 성능차이를 설명할 수 있는지 확인해보았다. PbO_2 와 BDD의 막저항 (film resistivity) 측정 결과, BDD의 면저항이 대체적으로 PbO_2 보다 10배 가량 높게 나타났다. 하지만, BDD의 두께가 PbO_2 층의 두께보다 10배 얇기 때문에, 결과적으로 막저항은 일부 비슷한 것으로 나타났다. 그림에 나타나듯이, 일부 PbO_2 전극과 BDD 전극의 저항이 $8 \times 10^{-5} - 2.5 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 영역에 공존하는 것으로 확인되었다. 하지만, $\cdot\text{OH}$ 및 O_3 발생은 전극의 막저항과는 특별히 상관관계를 보이지 않았다.

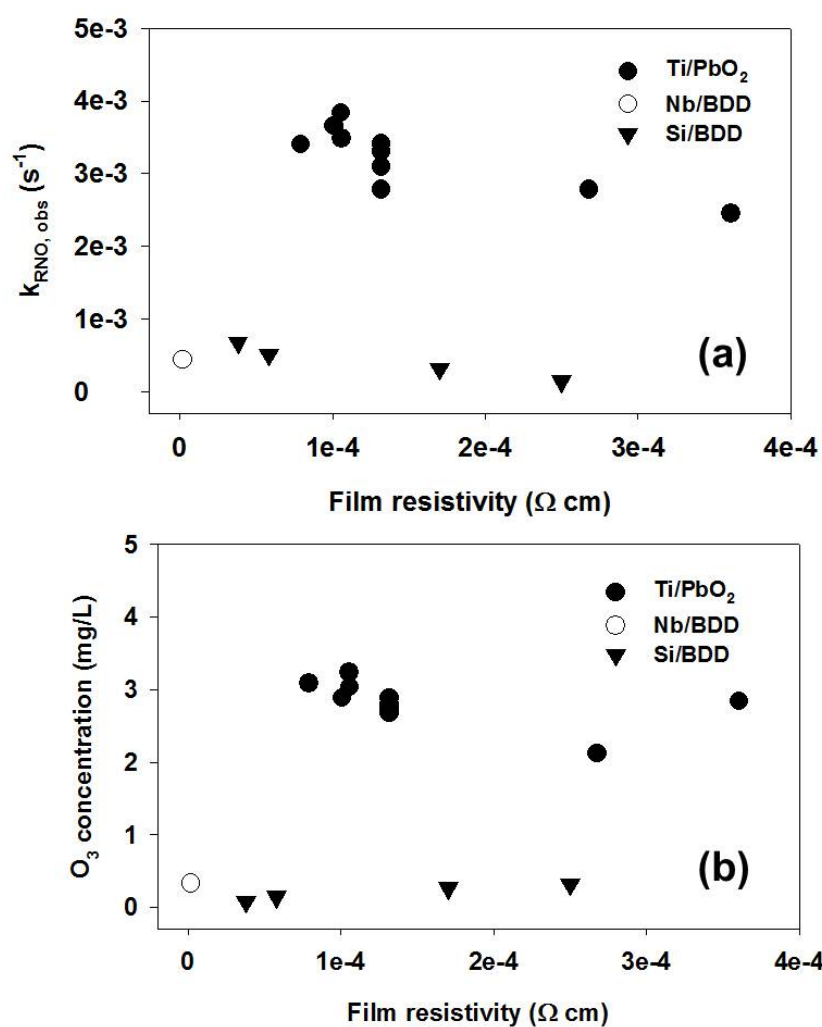


Figure 4.24 Relationship between film resistivity of PbO₂, BDD and oxidant generation: (a) $\cdot\text{OH}$ (b) O₃ (50 mA/cm², 5 min, $[\text{KH}_2\text{PO}_4]_0 = 0.2$ M, $[\text{RNO}] = 2 \times 10^{-5}$ M, pH = 7.1, 25 °C)

4.2.6. 과산화수소 발생

Figure 4.25는 Ti/PbO₂, Nb/BDD, Ti/IrO₂, Ti/RuO₂ 전극에서의 H₂O₂ 발생과 \cdot OH 소거물질의 영향을 나타내고 있다. 먼저 네 전극의 H₂O₂ 발생을 살펴보면, 네 전극 모두 5분 동안 매우 소량의 H₂O₂가 발생되었고, Ti/IrO₂에서의 H₂O₂ 발생은 나머지 세 전극보다 현저히 떨어졌다. 반응 시간에 따라 다소 차이는 있지만 5분을 기준으로 Nb/BDD, Ti/PbO₂, Ti/RuO₂, Ti/IrO₂ 순으로 H₂O₂ 발생이 높은 것으로 나타났다. 그리고, Nb/BDD에서의 H₂O₂ 발생이 \cdot OH간의 결합으로 일어날 수 있다고 보고한 기존 연구의 제안이 Nb/BDD뿐만 아니라 Ti/PbO₂, Ti/RuO₂ 에서도 유효한지 확인하기 위하여 소거물질을 적용해보았다 (Michaud et al. 2003).

Figure 4.25b - d에서 나타나듯이, Ti/PbO₂에서 발생된 H₂O₂는 MeOH에 의해서만 거의 소거된 반면, Nb/BDD, Ti/RuO₂에서는 \cdot OH 소거물질에 의해 H₂O₂ 발생이 거의 영향 받지 않았다. Ti/PbO₂ 전극에서 발생된 H₂O₂이 MeOH에 의해서는 거의 소거되고 t-BuOH에서는 소거되지 않은 결과는 앞서 \cdot OH, O₃ 발생 결과와도 일치한다. 이러한 결과는 기존연구에서 제안한 것처럼, Ti/PbO₂에서는 전극 표면에 강하게 흡착한 \cdot OH로부터 H₂O₂가 발생된다고 볼 수 있다. 반면, 선행연구의 제안과 달리 Nb/BDD, Ti/RuO₂ 전극에서는 H₂O₂ 발생이 \cdot OH로부터 기인하지 않는다고 볼 수 있다. 실제적으로 Ti/RuO₂ 전극에서는 \cdot OH이 잘

발생되지 않았기 때문에 $\cdot\text{OH}$ 에 의한 H_2O_2 발생은 일어나기 어렵다. 그리고, Nb/BDD 전극에서는 $\cdot\text{OH}$ 발생은 상대적으로 활발하나, $\cdot\text{OH}$ 이 약하게 흡착하기 때문에 H_2O_2 로 발생되기 어려웠을 것으로 추정된다. 두 전극에서는 $\cdot\text{OH}$ 간의 결합보다는 오히려 식 (4. 1)과 같이 H_2O 의 2 전자 산화 (2 electron oxidation) 반응이 H_2O_2 발생의 주반응일 것으로 사료된다.



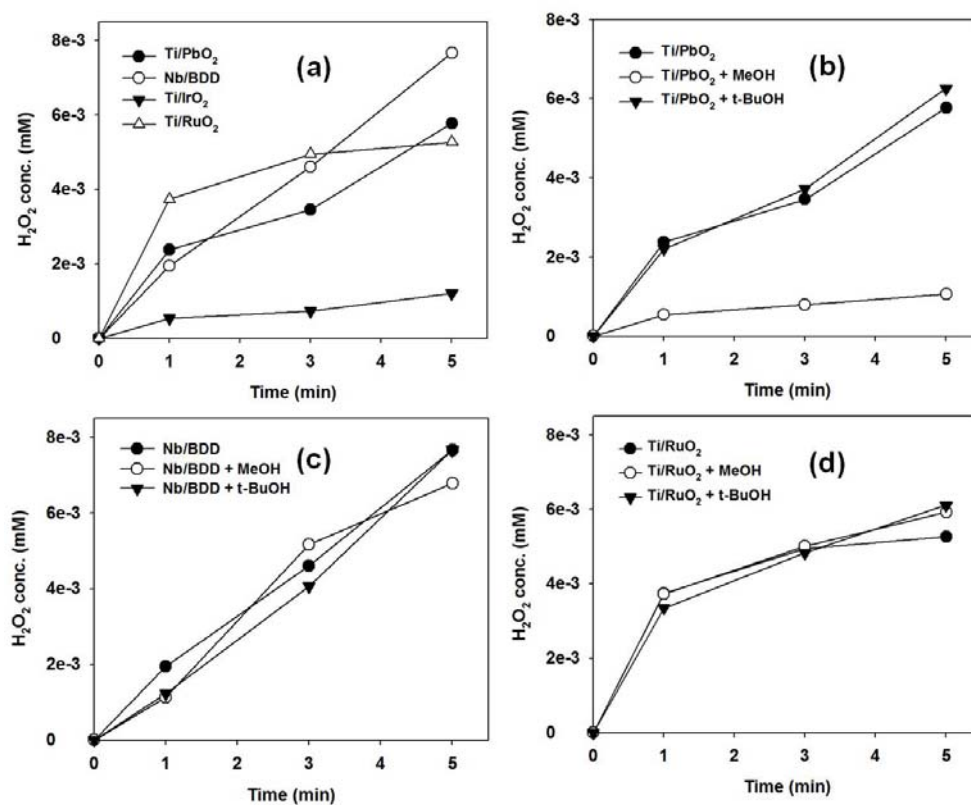


Figure 4.25. H_2O_2 generation at Ti/PbO₂, Nb/BDD, Ti/IrO₂, Ti/RuO₂ (a) and effect of $\cdot\text{OH}$ scavengers (MeOH, t-BuOH) on H_2O_2 generation at Ti/PbO₂ (b), Nb/BDD (c), Ti/RuO₂ (d). (50 mA/cm^2 , $[\text{KH}_2\text{PO}_4]_0 = 0.2 \text{ M}$, $\text{pH} = 7.1$, 25°C)

4.2.7. 산화제 발생 전류효율

Table 4.3은 Ti/PbO₂, Nb/BDD, Ti/IrO₂, Ti/RuO₂ 전극의 ·OH, O₃, H₂O₂, O₂ 발생 전류효율을 나타낸다. O₂ 발생의 전류효율이 큰 비율을 차지하였고 (95.9 – 99.9%), 대체로 산화제 발생 전류효율은 10⁻¹ - 10⁻³ %로 나타났다. 단, Ti/PbO₂ 전극에서 O₃ 발생 효율이 3.9%로 다른 산화제 전류효율보다 10 – 1000배 높게 나타났다. 상대적으로 높은 O₃ 발생 전류효율로 인하여, Ti/PbO₂의 O₂ 발생 전류효율도 다른 전극보다 약 4% 정도 낮은 것으로 나타났다. 이와 같은 결과는 수처리용 전극들이 산화제 발생에 적합한 물질이라 하더라도 산화제 발생과 비교하여 대부분은 O₂ 발생에 전자가 소비됨을 나타낸다. 또한, PbO₂ 전극에서는 전자소비 측면에서 ·OH 및 H₂O₂과 비교하여 O₃ 발생이 가장 효율이 좋다고 해석할 수 있다. 단, 정확한 O₃ 전류효율을 계산하기 위해서는 O₃ 용해도를 최대화하기 위해 낮은 온도, 낮은 pH 등의 조건에서 운영되어야 한다. 하지만, 본 연구는 중성, 상온조건에서의 운영을 통해 얻은 결과이기 때문에, 실제보다 다소 낮은 전류효율을 나타낼 수 있다.

Table 4.3. Current efficiencies of $\cdot\text{OH}$, O_3 , H_2O_2 and O_2 generated from PbO_2 , BDD, IrO_2 , RuO_2 electrodes (50 mA/cm^2 , 5 min, $[\text{KH}_2\text{PO}_4]_0 = 0.2 \text{ M}$, $[\text{RNO}] = 2 \times 10^{-5} \text{ M}$, $\text{pH} = 7.1$, 25°C)

Electrode	$\cdot\text{OH}$ (%)	O_3 (%)	H_2O_2 (%)	O_2 (%)
Ti/ PbO_2	0.16	3.90	0.12	95.9
Nb/BDD	0.02	0.39	0.17	99.4
Ti/ IrO_2	0.004	0.06	0.03	99.9
Ti/ RuO_2	0.005	0.06	0.11	99.8

4.2.8. PbO_2 , BDD 전극의 산화제 발생 기작

Figure 4.26은 본 연구를 통해 관찰된 비활성전극 (PbO_2 , BDD) 전극의 산화제 발생 기작을 나타낸다. 먼저 PbO_2 전극에 대해서 살펴보면, 물분해를 통해 발생된 $\cdot\text{OH}$ 은 PbO_2 표면에 강하게 흡착한 상태로 존재한다. 강한 흡착 상태의 $\cdot\text{OH}$ 은 유기물 (R)에 대한 산화력이 강하지 않다. 한편, 흡착상태의 $\cdot\text{OH}$ 은 H_2O_2 나 O_3 로 발생되는데, 흡착 $\cdot\text{OH}$ 간의 결합으로 H_2O_2 가 생성되거나, 추가적인 산화반응으로 흡착된 원자산소와 산소분자를 거쳐 O_3 로 발생된다. H_2O_2 와 O_3 의 발생량만을 비교했을 때 O_3 발생반응이 H_2O_2 발생반응보다 우세한 것으로 추정된다.

BDD 전극에서도 마찬가지로 $\cdot\text{OH}$ 이 발생하여 전극에 흡착하지만, PbO_2 보다는 흡착력이 약한 것으로 보인다. 약하게 흡착한 $\cdot\text{OH}$ 은 강하게 흡착한 $\cdot\text{OH}$ 보다 산화력이 상대적으로 강하다. BDD 전극에서는 흡착 $\cdot\text{OH}$ 을 통해 O_3 는 발생되는 반면, H_2O_2 는 발생되지 않는다. H_2O_2 는 일부 검출되나, 직접적으로 물이 산화되면서 발생되는 것으로 추정된다. O_3 발생과정에서 $\cdot\text{OH}$ 은 산소원자로 전환되지만 산소분자는 흡착상태를 유지 못 하고 벌크 용액 상으로 발생되는 것으로 추정된다. 그리고, O_3 는 표면에 흡착해 있는 원자 산소가 주로 전해질 상에 녹아있는 산소분자와 반응하여 발생되는 것으로 해석된다.

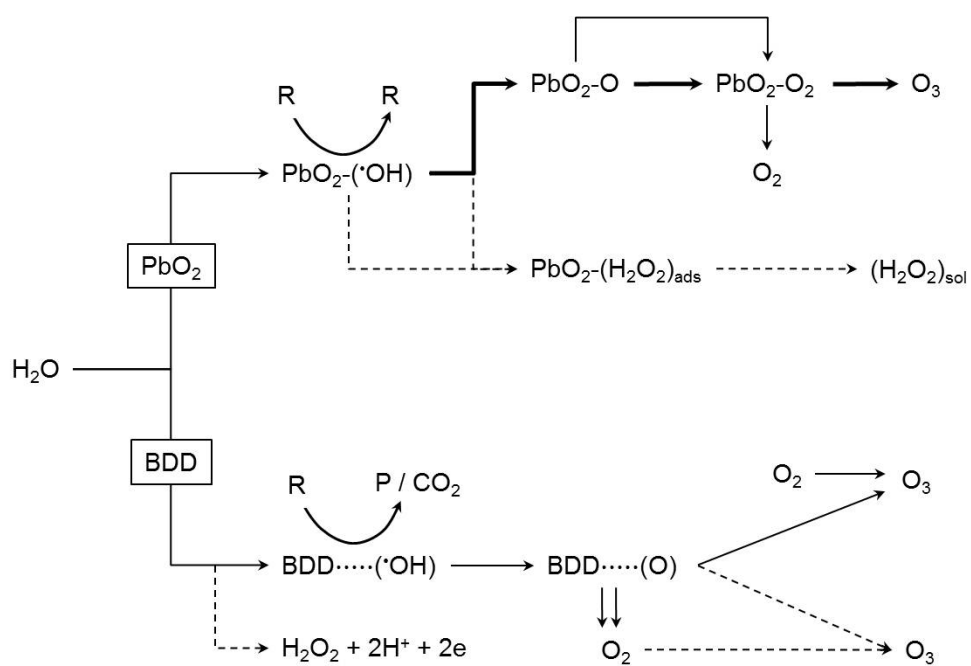


Figure 4.26 Schematic figure of oxidants generation at inactive electrode (PbO_2 and BDD)

제 5 장 요약 및 결론

본 연구에서는 PbO_2 전극의 전기화학적 산화제 발생 특성을 알아보기 위하여, PbO_2 전극의 물리화학적 특성의 영향과 다른 전극물질과의 비교를 통한 산화제 발생 기작 분석 측면에서 접근하였다. 구체적인 결과는 다음과 같다.

다량의 PbO_2 를 기판에 증착시키는 것은 높은 산화제 발생과 직접적인 관련성이 없으며, 전기화학적 활성을 가진 면적을 최대화하고 Ti 기판의 산화를 최소화하는 것이 중요하였다. 또한, PbO_2 전극은 BDD, IrO_2 , RuO_2 와 비교하여 10~100 배 높은 산화제 발생능을 보였다. PbO_2 와 BDD 전극 간의 산화제 발생 차이는 전극의 활성면적 차이로부터 기인하였다.

전반적으로 PbO_2 전극은 0.2 M KH_2PO_4 에서 50 mA/cm^2 로 5 분 동안 $\sim 10^{-2}$ mM 의 $\cdot\text{OH}$, O_3 발생 성능을 보였다. PbO_2 의 표면덮힘률 증가 및 Ti 기판의 산화 억제에 의해 전기화학적 활성면적이 50%에서 100%까지 증가하였고, 산화제 발생은 2 배까지 증가하였다. PbO_2 전극에서 발생된 $\cdot\text{OH}$ 은 전극표면에 강하게 흡착한 후 O_3 및 H_2O_2 로 발생된 반면, BDD 전극에서 $\cdot\text{OH}$ 은 전극표면에 약하게 흡착한 후 O_3 로만 발생되었다. 유기오염물 제거 측면에서는 PbO_2 전극에 강하게 흡착한 $\cdot\text{OH}$ 이 BDD

전극에 약하게 흡착한 $\cdot\text{OH}$ 보다 상대적으로 제어효과가 떨어졌다. Chloranilic acid 는 PbO_2 전극에 강하게 흡착한 $\cdot\text{OH}$ 과는 반응성을 보이지 않는 반면, BDD 에 약하게 흡착한 $\cdot\text{OH}$ 에 의해서는 제거되었다. 단, 전극표면과의 상호작용 및 O_3 과의 반응성이 좋은 reactive orange 16 에 대해서는 PbO_2 가 BDD 보다 높은 제어효과를 보였다.

참고 문헌

정준선. 2006. 전기 소독 공정에 의한 지표 미생물의 불활성화 특성 및 메커니즘 규명. 서울대학교 대학원.

Abaci S, Tamer U, Pekmez K, Yildiz A. 2005. Performance of different crystal structures of PbO_2 on electrochemical degradation of phenol in aqueous solution. *Applied Surface Science* 240(1-4):112-119.

Allison C, Modine F, French R. 1987. Optical and electrical properties of niobium carbide. *Physical Review B* 35(6):2573.

Amadelli R, Armelao L, Velichenko AB, Nikolenko NV, Girenko DV, Kovalyov SV, Danilov FI. 1999. Oxygen and ozone evolution at fluoride modified lead dioxide electrodes. *Electrochimica Acta* 45(4-5):713-720.

Amadelli R, De Battisti A, Girenko DV, Kovalyov SV, Velichenko AB. 2000. Electrochemical oxidation of trans-3,4-dihydroxycinnamic acid at PbO_2 electrodes: direct electrolysis and ozone mediated reactions compared. *Electrochimica Acta* 46(2-3):341-347.

Andrade LS, Rocha-Filho RC, Bocchi N, Biaggio SR, Iniesta J, García-García V, Montiel V. 2008. Degradation of phenol using Co- and Co,F-doped PbO_2 anodes in electrochemical filter-press cells. *Journal of Hazardous Materials* 153(1-2):252-260.

Andreozi R, Caprio V, Insola A, Marotta R. 1999. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catalysis Today* 53(1):51-59.

Anson FC. 1966. Innovations in the Study of Adsorbed Reactants by Chronocoulometry. *Analytical Chemistry* 38(1):54-57.

Aquino JM, Pereira GF, Rocha-Filho RC, Bocchi N, Biaggio SR. 2011. Electrochemical degradation of a real textile effluent using boron-doped diamond or β -PbO₂ as anode. *Journal of Hazardous Materials* 192(3):1275-1282.

Babak AA, Amadelli R, De Battisti A, Fateev VN. 1994. Influence of anions on oxygen/ozone evolution on PbO₂/spe and PbO₂/Ti electrodes in neutral pH media. *Electrochimica Acta* 39(11-12):1597-1602.

Bader H, Hoign  J. 1982. Determination of Ozone In Water By The Indigo Method: A Submitted Standard Method. *Ozone: Science & Engineering* 4(4):169-176.

Baga AN, Johnson G, Nazhat NB, Saadalla-Nazhat RA. 1988. A simple spectrophotometric determination of hydrogen peroxide at low concentrations in aqueous solution. *Analytica chimica acta* 204:349-353.

Bard AJ, Faulkner LR. 1980. *Electrochemical methods: fundamentals and applications*: Wiley New York.

Bard AJ, Parsons R, Jordan J. 1985. *Standard potentials in aqueous solution*.

Bartlett PN, Dunford T, Ghanem MA. 2002. Templated electrochemical deposition of nanostructured macroporous PbO₂. *Journal of Materials Chemistry* 12(10):3130-3135.

Beck F, Krohn H, Kaiser W, Fryda M, Klages C, Schäfer L. 1998. Boron doped diamond/titanium composite electrodes for electrochemical gas generation from aqueous electrolytes. *Electrochimica Acta* 44(2):525-532.

Belhadj Tahar N, Savall A. 1999. Electrochemical degradation of phenol in aqueous solution on bismuth doped lead dioxide: a comparison of the activities of various electrode formulations. *Journal of Applied Electrochemistry* 29(3):277-283.

Berger HH. 1972. Contact Resistance and Contact Resistivity. *Journal of The Electrochemical Society* 119(4):507-514.

Boehm HP. 1971. Acidic and basic properties of hydroxylated metal oxide surfaces. *Discussions of the Faraday Society* 52(0):264-275.

Buxton GV, Greenstock CL, Helman WP, Ross AB. 1988. Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals. *Phys. Chem. Ref. Data* 17:513-886.

Cao J, Zhao H, Cao F, Zhang J. 2007. The influence of F⁻ doping on the activity of PbO₂ film electrodes in oxygen evolution reaction. *Electrochimica Acta* 52(28):7870-7876.

Cao J, Zhao H, Cao F, Zhang J, Cao C. 2009. Electrocatalytic degradation of 4-chlorophenol on F-doped PbO₂ anodes. *Electrochimica Acta* 54(9):2595-2602.

Carr JP, Hampson NA. 1972. Lead dioxide electrode. *Chemical Reviews* 72(6):679-703.

Casellato U, Cattarin S, Musiani M. 2003. Preparation of porous PbO₂ electrodes by electrochemical deposition of composites. *Electrochimica Acta* 48(27):3991-3998.

Chang CC, Chen LC, Liu SJ, Chang HC. 2006. Investigation of electro-oxidation of methanol and benzyl alcohol at boron-doped diamond electrode: Evidence for the mechanism for fouling film formation. *The Journal of Physical Chemistry B* 110(39):19426-19432.

Chatterjee A, Foord J. 2006. Electrochemical deposition of nanocrystalline zinc oxide at conductive diamond electrodes. *Diamond and Related Materials* 15(4):664-667.

Chen Q, Ai S, Li S, Xu J, Yin H, Ma Q. 2009. Facile preparation of PbO₂ electrode for the electrochemical inactivation of microorganisms. *Electrochemistry Communications* 11(11):2233-2236.

Chen Q, Gruen DM, Krauss AR, Corrigan TD, Witek M, Swain GM. 2001. The structure and electrochemical behavior of nitrogen-containing nanocrystalline

diamond films deposited from $\text{CH}_4/\text{N}_2/\text{Ar}$ mixtures. *Journal of The Electrochemical Society* 148(1):E44-E51.

Chen X, Gao F, Chen G. 2005. Comparison of Ti/BDD and $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$ electrodes for pollutant oxidation. *Journal of Applied Electrochemistry* 35(2):185-191.

Cho M, Chung H, Choi W, Yoon J. 2005. Different inactivation behaviors of MS-2 phage and *Escherichia coli* in TiO_2 photocatalytic disinfection. *Applied and environmental microbiology* 71(1):270.

Cięciwa A, Wüthrich R, Comninellis C. 2006. Electrochemical characterization of mechanically implanted boron-doped diamond electrodes. *Electrochemistry Communications* 8(3):375-382.

Comninellis C. 1994. Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment. *Electrochimica Acta* 39(11-12):1857-1862.

Comninellis C, Kapalka A, Malato S, Parsons SA, Poullos I, Mantzavinos D. 2008. Advanced oxidation processes for water treatment: advances and trends for R&D. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 83(6):769-776.

Comninellis C, Plattner E. 1982. The preparation and behaviour of Ti/Au/PbO_2 anodes. *Journal of Applied Electrochemistry* 12(4):399-404.

Comninellis C, Pulgarin C. 1993. Electrochemical oxidation of phenol for wastewater treatment using SnO_2 anodes. *Journal of Applied Electrochemistry* 23(2):108-112.

Correa-Lozano B, Comninellis C, Battisti AD. 1997. Service life of $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$ anodes. *Journal of Applied Electrochemistry* 27(8):970-974.

Da Silva L, De Faria L, Boodts J. 2001. Green processes for environmental application. Electrochemical ozone production. *Pure and Applied Chemistry* 73(12):1871-1884.

Da Silva L, Santana M, Boodts J. 2003a. Electrochemistry and green chemical processes: electrochemical ozone production. *Quimica Nova* 26:880-888.

Da Silva LM, De Faria LA, Boodts JFC. 2003b. Electrochemical ozone production: influence of the supporting electrolyte on kinetics and current efficiency. *Electrochimica Acta* 48(6):699-709.

Devilliers D, Dinh Thi MT, Mahé E, Le Xuan Q. 2003. Cr(III) oxidation with lead dioxide-based anodes. *Electrochimica Acta* 48(28):4301-4309.

Doña Rodríguez JM, Herrera Melián JA, Pérez Peña J. 2000. Determination of the Real Surface Area of Pt Electrodes by Hydrogen Adsorption Using Cyclic Voltammetry. *Journal of Chemical Education* 77(9):1195-null.

Duisman J, Giauque WF. 1968. Thermodynamics of the lead storage cell. The heat

capacity and entropy of lead dioxide from 15 to 318 degree K. The Journal of Physical Chemistry 72(2):562-573.

Eaton SC, Anderson AB, Angus JC, Evstefeeva YE, Pleskov YV. 2002. Co-doping of Diamond with Boron and Sulfur. Electrochemical and solid-state letters 5(8):G65-G68.

Elovitz MS, von Gunten U. 1999. Hydroxyl Radical/Ozone Ratios During Ozonation Processes. I. The R_{ct} Concept. Ozone: Science & Engineering 21(3):239-260.

El-Morsi TM, Budakowski WR, Abd-El-Aziz AS, Friesen KJ. 2000. Photocatalytic Degradation of 1,10-Dichlorodecane in Aqueous Suspensions of TiO_2 : A Reaction of Adsorbed Chlorinated Alkane with Surface Hydroxyl Radicals. Environmental Science & Technology 34(6):1018-1022.

Ferro S, De Battisti A. 2003. The 5-V window of polarizability of fluorinated diamond electrodes in aqueous solutions. Analytical Chemistry 75(24):7040-7042.

Fierro S, Nagel T, Baltruschat H, Comninellis C. 2007. Investigation of the oxygen evolution reaction on Ti/IrO_2 electrodes using isotope labelling and on-line mass spectrometry. Electrochemistry Communications 9(8):1969-1974.

Fleischmann M, Liler M. 1958. The anodic oxidation of solutions of plumbous salts. Part 1.-The kinetics of deposition of α -lead dioxide from acetate solutions.

Transactions of the Faraday Society 54:1370-1381.

Flox C, Arias C, Brillas E, Savall A, Groenen-Serrano K. 2009. Electrochemical incineration of cresols: A comparative study between PbO_2 and boron-doped diamond anodes. *Chemosphere* 74(10):1340-1347.

Foller PC, Tobias CW. 1982. The Anodic Evolution of Ozone. *Journal of The Electrochemical Society* 129(3):506-515.

Fryda M, Matthée T, Mulcahy S, Hampel A, Schäfer L, Tröster I. 2003. Fabrication and application of Diachem® electrodes. *Diamond and Related Materials* 12(10–11):1950-1956.

Fryda M, Schäfer L, Tröster I. 2001. Doped diamond - a new material for industrial electrochemistry.

Goeting CH, Jones F, Foord JS, Eklund JC, Marken F, Compton RG, Chalker PR, Johnston C. 1998. Electrochemistry at boron-doped diamond films grown on graphite substrates: redox-, adsorption and deposition processes. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 442(1):207-216.

Gordon JS, Young VG, Johnson DC. 1994. Application of an Electrochemical Quartz Crystal Microbalance to a Study of the Anodic Deposition of PbO_2 and Bi - PbO_2 Films on Gold Electrodes. *Journal of The Electrochemical Society* 141(3):652-660.

Hmani E, Chaabane Elaoud S, Samet Y, Abdelhédi R. 2009. Electrochemical degradation of waters containing O-Toluidine on PbO₂ and BDD anodes. Journal of Hazardous Materials 170(2-3):928-933.

Hoigne J, Bader H. 1978. Ozone and hydroxyl radical initiated oxidations of organic and organometallic trace impurities in water. Organometals and organometalloids: occurrence and fate in the environment. American Chemical Society, Washington, DC:292-311.

Hsu YS, Ghandhi SK. 1980a. The Effect of Phosphorus Doping on Tin Oxide Films Made by the Oxidation of Phosphine and Tetramethyltin II. Electrical Properties. Journal of The Electrochemical Society 127(7):1595-1599.

Hsu YS, Ghandhi SK. 1980b. The Effect of Phosphorus Doping on Tin Oxide Films Made by the Oxidation of Phosphine and Tetramethyltin: I . Growth and Etching Properties. Journal of The Electrochemical Society 127(7):1592-1595.

Hyde M, Saterlay AJ, Wilkins SJ, Foord JS, Compton RG, Marken F. 2002. Deposition and characterisation of a porous Sn (IV) semiconductor nanofilm on boron-doped diamond. Journal of Solid State Electrochemistry 6(3):183-187.

Jarzebski ZM, Marton JP. 1976. Physical Properties of SnO₂ Materials: I . Preparation and Defect Structure. Journal of The Electrochemical Society 123(7):199C-205C.

Jeong J, Kim C, Yoon J. 2009. The effect of electrode material on the generation of oxidants and microbial inactivation in the electrochemical disinfection processes. *Water Research* 43(4):895-901.

Jeong J, Kim JY, Yoon J. 2006. The Role of Reactive Oxygen Species in the Electrochemical Inactivation of Microorganisms. *Environmental science & technology* 40(19):6117-6122.

Kötz R, Stucki S, Carcer B. 1991. Electrochemical waste water treatment using high overvoltage anodes. Part I: Physical and electrochemical properties of SnO₂ anodes. *Journal of Applied Electrochemistry* 21(1):14-20.

Kawagoe KT, Johnson DC. 1994. Electrocatalysis of Anodic Oxygen-Transfer Reactions. *Journal of The Electrochemical Society* 141(12):3404-3409.

Kesselman JM, Weres O, Lewis NS, Hoffmann MR. 1997. Electrochemical Production of Hydroxyl Radical at Polycrystalline Nb-Doped TiO₂ Electrodes and Estimation of the Partitioning between Hydroxyl Radical and Direct Hole Oxidation Pathways. *The Journal of Physical Chemistry B* 101(14):2637-2643.

Kim S, Choi W. 2002. Kinetics and Mechanisms of Photocatalytic Degradation of (CH₃)_nNH_{4-n}⁺ (0 ≤ n ≤ 4) in TiO₂ Suspension: The Role of OH Radicals. *Environmental Science & Technology* 36(9):2019-2025.

Kong J, Shi S, Kong L, Zhu X, Ni J. 2007. Preparation and characterization of

PbO₂ electrodes doped with different rare earth oxides. *Electrochimica Acta* 53(4):2048-2054.

Koyuncu I. 2002. Reactive dye removal in dye/salt mixtures by nanofiltration membranes containing vinylsulphone dyes: effects of feed concentration and cross flow velocity. *Desalination* 143(3):243-253.

Kraft A. 2007. Doped diamond: A compact review on a new, versatile electrode material. *Int. J. Electrochem. Sci* 2(5):355-385.

Kraft A. 2008. Electrochemical water disinfection: a short review. *Platinum Metals Review* 52(3):177-185.

Kraft A, Stadelmann M, Blaschke M. 2003. Anodic oxidation with doped diamond electrodes: a new advanced oxidation process. *Journal of Hazardous Materials* 103(3):247-261.

Kraft A, Stadelmann M, Wünsche M, Blaschke M. 2006. Electrochemical ozone production using diamond anodes and a solid polymer electrolyte. *Electrochemistry Communications* 8(5):883-886.

Lee J, Varela H, Uhm S, Tak Y. 2000. Electrodeposition of PbO₂ onto Au and Ti substrates. *Electrochemistry Communications* 2(9):646-652.

Levy-Clement C, Ndao N, Katty A, Bernard M, Deneuville A, Comninellis C, Fujishima A. 2003. Boron doped diamond electrodes for nitrate elimination in

concentrated wastewater. *Diamond and Related Materials* 12(3):606-612.

Li X, Cui Y, Feng Y, Xie Z, Gu JD. 2005. Reaction pathways and mechanisms of the electrochemical degradation of phenol on different electrodes. *Water Research* 39(10):1972-1981.

Li X, Pletcher D, Walsh FC. 2009. A novel flow battery: A lead acid battery based on an electrolyte with soluble lead(II): Part VII. Further studies of the lead dioxide positive electrode. *Electrochimica Acta* 54(20):4688-4695.

Li X, Pletcher D, Walsh FC. 2011. Electrodeposited lead dioxide coatings. *Chemical Society Reviews* 40(7):3879-3894.

Lipp L, Pletcher D. 1997. The preparation and characterization of tin dioxide coated titanium electrodes. *Electrochimica Acta* 42(7):1091-1099.

Liu H, Liu Y, Zhang C, Shen R. 2008. Electrocatalytic oxidation of nitrophenols in aqueous solution using modified PbO_2 electrodes. *Journal of Applied Electrochemistry* 38(1):101-108.

Liu Y, Liu H. 2008. Comparative studies on the electrocatalytic properties of modified PbO_2 anodes. *Electrochimica Acta* 53(16):5077-5083.

Maglić K, Perović NL, Vuković G, Zeković LP. 1994. Specific heat and electrical resistivity of niobium measured by subsecond calorimetric technique. *International journal of thermophysics* 15(5):963-972.

- Mahé E, Devilliers D, Comninellis C. 2005. Electrochemical reactivity at graphitic micro-domains on polycrystalline boron doped diamond thin-films electrodes. *Electrochimica Acta* 50(11):2263-2277.
- Manivannan A, Spataru N, Arihara K, Fujishima A. 2005. Electrochemical deposition of titanium oxide on boron-doped diamond electrodes. *Electrochemical and solid-state letters* 8(10):C138-C140.
- Mareš J, Nesladek M, Hubik P, Kindl D, Křištofik J. 2007. On unconventional superconductivity in boron-doped diamond. *Diamond and Related Materials* 16(1):1-5.
- Marselli B, Garcia-Gomez J, Michaud P, Rodrigo M, Comninellis C. 2003. Electrogeneration of hydroxyl radicals on boron-doped diamond electrodes. *Journal of The Electrochemical Society* 150:D79.
- Martínez-Huitle CA, Brillas E. 2008. Electrochemical Alternatives for Drinking Water Disinfection. *Angewandte Chemie International Edition* 47(11):1998-2005.
- Martínez-Huitle CA, Quiroz MA, Comninellis C, Ferro S, Battisti AD. 2004. Electrochemical incineration of chloranilic acid using Ti/IrO₂, Pb/PbO₂ and Si/BDD electrodes. *Electrochimica Acta* 50(4):949-956.
- Martin HB, Argoitia A, Angus JC, Landau U. 1999. Voltammetry Studies of Single Crystal and Polycrystalline Diamond Electrodes. *Journal of The Electrochemical*

Society 146(8):2959-2964.

Martin HB, Argoitia A, Landau U, Anderson AB, Angus JC. 1996. Hydrogen and oxygen evolution on boron doped diamond electrodes. Journal of The Electrochemical Society 143(6):L133-L136.

Martínez-Huitle CA, De Battisti A, Ferro S, Reyna S, Cerro-López Mn, Quiro MA. 2008. Removal of the Pesticide Methamidophos from Aqueous Solutions by Electrooxidation using Pb/PbO₂, Ti/SnO₂, and Si/BDD Electrodes. Environmental Science & Technology 42(18):6929-6935.

Masuda H, Watanabe M, Yasui K, Tryk D, Rao T, Fujishima A. 2000. Fabrication of a nanostructured diamond honeycomb film. Advanced Materials 12(6):444-447.

Michaud PA, Panizza M, Ouattara L, Diaco T, Foti G, Comninellis C. 2003. Electrochemical oxidation of water on synthetic boron-doped diamond thin film anodes. Journal of Applied Electrochemistry 33(2):151-154.

Mindt W. 1969. Electrical Properties of Electrodeposited PbO₂ Films. Journal of The Electrochemical Society 116(8):1076-1080.

Mohd Y, Pletcher D. 2005. The influence of deposition conditions and dopant ions on the structure, activity, and stability of lead dioxide anode coatings. Journal of The Electrochemical Society 152(6):D97-D102.

Munichandraiah N. 1992. Physicochemical properties of electrodeposited beta-lead

dioxide: Effect of deposition current density. *Journal of Applied Electrochemistry* 22(9):825-829.

Muruganandham M, Swaminathan M. 2006. Photocatalytic decolourisation and degradation of Reactive Orange 4 by TiO₂ UV process. *Dyes and pigments* 68(2):133-142.

Nebel CE, Ristein J. 2003. *Thin-film diamond I*: Academic Press.

Nesladek M. 2005. Conventional n-type doping in diamond: state of the art and recent progress. *Semiconductor science and technology* 20(2):R19.

Notsu H, Yagi I, Tatsuma T, Tryk DA, Fujishima A. 2000. Surface carbonyl groups on oxidized diamond electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 492(1):31-37.

Panizza M, Bocca C, Cerisola G. 2000. Electrochemical treatment of wastewater containing polyaromatic organic pollutants. *Water Research* 34(9):2601-2605.

Panizza M, Cerisola G. 2008. Electrochemical Degradation of Methyl Red Using BDD and PbO₂ Anodes. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 47(18):6816-6820.

Panizza M, Cerisola G. 2009. Direct And Mediated Anodic Oxidation of Organic Pollutants. *Chemical Reviews* 109(12):6541-6569.

Pleskov YV, Sakharova AY, Kasatkin E, Shepelin V. 1993. The synthetic semiconducting diamond electrode: a photoelectrochemical estimation of the diffusion length. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 344(1-2):401-404.

Pulgarin C, Adler N, Peringer P, Comninellis C. 1994. Electrochemical detoxification of a 1, 4-benzoquinone solution in wastewater treatment. *Water Research* 28(4):887-893.

Rajeswar K, Ibanez J. 1997. *Environmental electrochemistry*. Academic Press, San Diego.

Rajkumar D, Kim JG, Kim KK. 2004. A Study on Electrochemical Oxidation of Catechol in Chloride Medium for Wastewater Treatment Application. *Environmental Engineering Research* 9(6):279-287.

Rao TN, Tryk D, Hashimoto K, Fujishima A. 1999. Band-Edge Movements of Semiconducting Diamond in Aqueous Electrolyte Induced by Anodic Surface Treatment. *Journal of The Electrochemical Society* 146(2):680-684.

Ruetschi P, Delahay P. 1955. Influence of Electrode Material on Oxygen Overvoltage: A Theoretical Analysis. *The Journal of Chemical Physics* 23(3):556-560.

Ruetschi P, Sklarchuk J, Angstadt RT. 1963. Stability and reactivity of lead oxides. *Electrochimica Acta* 8(5):333-342.

Salazar-Banda GR, Andrade LS, Nascente PAP, Pizani PS, Rocha-Filho RC, Avaca LA. 2006. On the changing electrochemical behaviour of boron-doped diamond surfaces with time after cathodic pre-treatments. *Electrochimica Acta* 51(22):4612-4619.

Samet Y, Agengui L, Abdelhédi R. 2010. Anodic oxidation of chlorpyrifos in aqueous solution at lead dioxide electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 650(1):152-158.

Samet Y, Elaoud SC, Ammar S, Abdelhedi R. 2006. Electrochemical degradation of 4-chloroguaiacol for wastewater treatment using PbO_2 anodes. *Journal of Hazardous Materials* 138(3):614-619.

Sawyer DT. 2003. Electrochemical transformations of metals, metal compounds, and metal complexes: invariably (ligand/solvent)-centered. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 194(1–2):53-67.

Schäfer L, Höfer M, Kröger R. 2006. The versatility of hot-filament activated chemical vapor deposition. *Thin solid films* 515(3):1017-1024.

Sexton B. 1990. A scanning tunneling microscopy study of the surface microstructure of alpha- and beta-lead dioxide. *J. Vac. Sci. Technol. A* 8(1):544-548.

Simond O, Schaller V, Comninellis C. 1997. Theoretical model for the anodic oxidation of organics on metal oxide electrodes. *Electrochimica Acta* 42(13-

14):2009-2012.

Sine G, Ouattara L, Panizza M, Comninellis C. 2003. Electrochemical behavior of fluorinated boron-doped diamond. *Electrochemical and solid-state letters* 6(9):D9-D11.

Sirés I, Brillas E, Cerisola G, Panizza M. 2008. Comparative depollution of mecoprop aqueous solutions by electrochemical incineration using BDD and PbO₂ as high oxidation power anodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 613(2):151-159.

Sirés I, Low CTJ, Ponce-de-León C, Walsh FC. 2010. The characterisation of PbO₂-coated electrodes prepared from aqueous methanesulfonic acid under controlled deposition conditions. *Electrochimica Acta* 55(6):2163-2172.

Spataru N, Terashima C, Tokuhiko K, Sutanto I, Tryk DA, Park SM, Fujishima A. 2003. Electrochemical behavior of cobalt oxide films deposited at conductive diamond electrodes. *Journal of The Electrochemical Society* 150(7):E337-E341.

Sun Y, Pignatello JJ. 1995. Evidence for a surface dual hole-radical mechanism in the titanium dioxide photocatalytic oxidation of 2,4-D. *Environmental Science & Technology* 29(8):2065-2072.

Swain G, Anderson A, Angus J. 1998. Applications of diamond thin films in electrochemistry. *Mrs Bulletin* 23(9):56-60.

Taylor G, Bates C, Stadelmann M, Kraft A, Matthee T. 2003. Evaluation of electrooxidation using diamond anodes for the treatment of radioactive contaminated lubricants—preliminary report. *New Diam. Front. Carbon Technol* 13(2):89-96.

Tizaoui C, Grima N. 2011. Kinetics of the ozone oxidation of Reactive Orange 16 azo-dye in aqueous solution. *Chemical Engineering Journal* 173(2):463-473.

Tong S-P, Ma C-A, Feng H. 2008. A novel PbO₂ electrode preparation and its application in organic degradation. *Electrochimica Acta* 53(6):3002-3006.

Ueda M, Watanabe A, Kameyama T, Matsumoto Y, Sekimoto M, Shimamune T. 1995. Performance characteristics of a new type of lead dioxide-coated titanium anode. *Journal of Applied Electrochemistry* 25(9):817-822.

Vaddiraju S, Eaton-Magana S, Chaney JA, Sunkara MK. 2004. UPS of boron-sulfur Co-doped, n-type diamond. *Electrochemical and solid-state letters* 7(12):G331-G334.

Van De Lagemaat J, Vanmaekelbergh D, Kelly J. 1999. Electrochemistry of homoepitaxial CVD diamond: energetics and electrode kinetics in aqueous electrolytes. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 475(2):139-151.

Velichenko AB, Amadelli R, Benedetti A, Girenko DV, Kovalyov SV, Danilov FI. 2002. Electrosynthesis and Physicochemical Properties of PbO₂ Films. *Journal of*

The Electrochemical Society 149(9):C445-C449.

Velichenko AB, Girenko DV, Danilov FI. 1996. Mechanism of lead dioxide electrodeposition. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 405(1-2):127-132.

Velichenko AB, Girenko DV, Kovalyov SV, Gnatenko AN, Amadelli R, Danilov FI. 1998. Lead dioxide electrodeposition and its application: influence of fluoride and iron ions. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 454(1-2):203-208.

Vercesi GP, Rolewicz J, Comninellis C, Hinder J. 1991. Characterization of dsa-type oxygen evolving electrodes. Choice of base metal. *Thermochimica Acta* 176(0):31-47.

Vinokur N, Miller B, Avyigal Y, Kalish R. 1996. Electrochemical Behavior of Boron-Doped Diamond Electrodes. *Journal of The Electrochemical Society* 143(10):L238-L240.

Wabner D, Grambow C. 1985. Reactive intermediates during oxidation of water lead dioxide and platinum electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 195(1):95-108.

Wang Y, Shen Z, Li Y, Niu J. 2010. Electrochemical properties of the erbium-chitosan-fluorine-modified PbO_2 electrode for the degradation of 2,4-dichlorophenol in aqueous solution. *Chemosphere* 79(10):987-996.

Won SW, Choi SB, Yun YS. 2006. Performance and mechanism in binding of

Reactive Orange 16 to various types of sludge. *Biochemical engineering journal* 28(2):208-214.

Yamanaka I, Onizawa T, Takenaka S, Otsuka K. 2003. Direct and Continuous Production of Hydrogen Peroxide with 93 % Selectivity Using a Fuel-Cell System. *Angewandte Chemie International Edition* 42(31):3653-3655.

Yano T, Tryk D, Hashimoto K, Fujishima A. 1998. Electrochemical Behavior of Highly Conductive Boron-Doped Diamond Electrodes for Oxygen Reduction in Alkaline Solution. *Journal of The Electrochemical Society* 145(6):1870-1876.

Yeo IH, Sun Lee Y, Johnson DC. 1992. Growth of lead dioxide on a gold electrode in the presence of foreign ions. *Electrochimica Acta* 37(10):1811-1815.

Yeo IH, Wen S, Mho Si. 2010. Effect of interfacial oxides on the electrochemical activity of lead dioxide film electrodes on a Ti substrate. *Analytical Sciences* 26(1):39-44.

Zanta CLPS, Michaud PA, Comninellis C, De Andrade AR, Boodts JFC. 2003. Electrochemical oxidation of p-chlorophenol on $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$ based anodes for wastewater treatment. *Journal of Applied Electrochemistry* 33(12):1211-1215.

Zhao G, Zhang Y, lei Y, Lv B, Gao J, Zhang Y, Li D. 2010. Fabrication and Electrochemical Treatment Application of A Novel Lead Dioxide Anode with Superhydrophobic Surfaces, High Oxygen Evolution Potential, and Oxidation

Capability. *Environmental science & technology* 44(5):1754-1759.

부 록

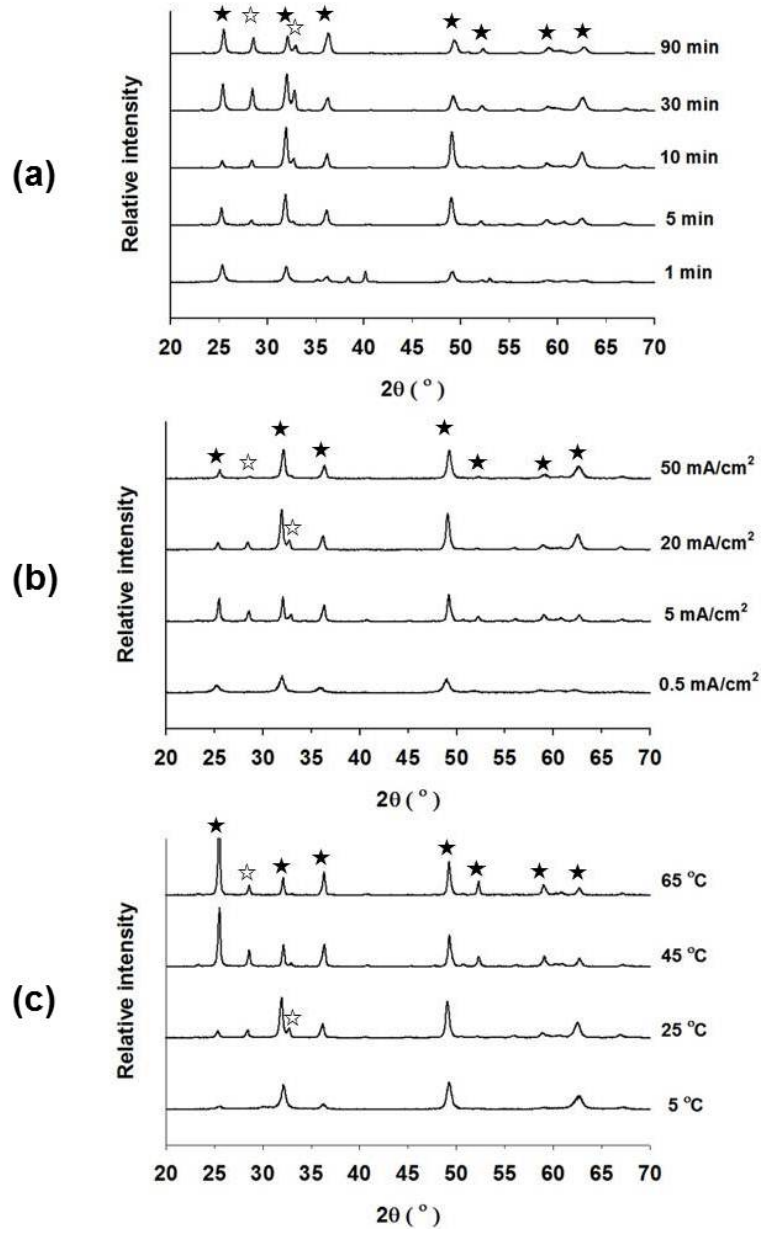


Figure S1. XRD data of Ti/PbO₂ electrodes prepared under controlled (a) deposition time, (b) current density, (c) temperature (★: β-PbO₂, ☆: α-PbO₂)

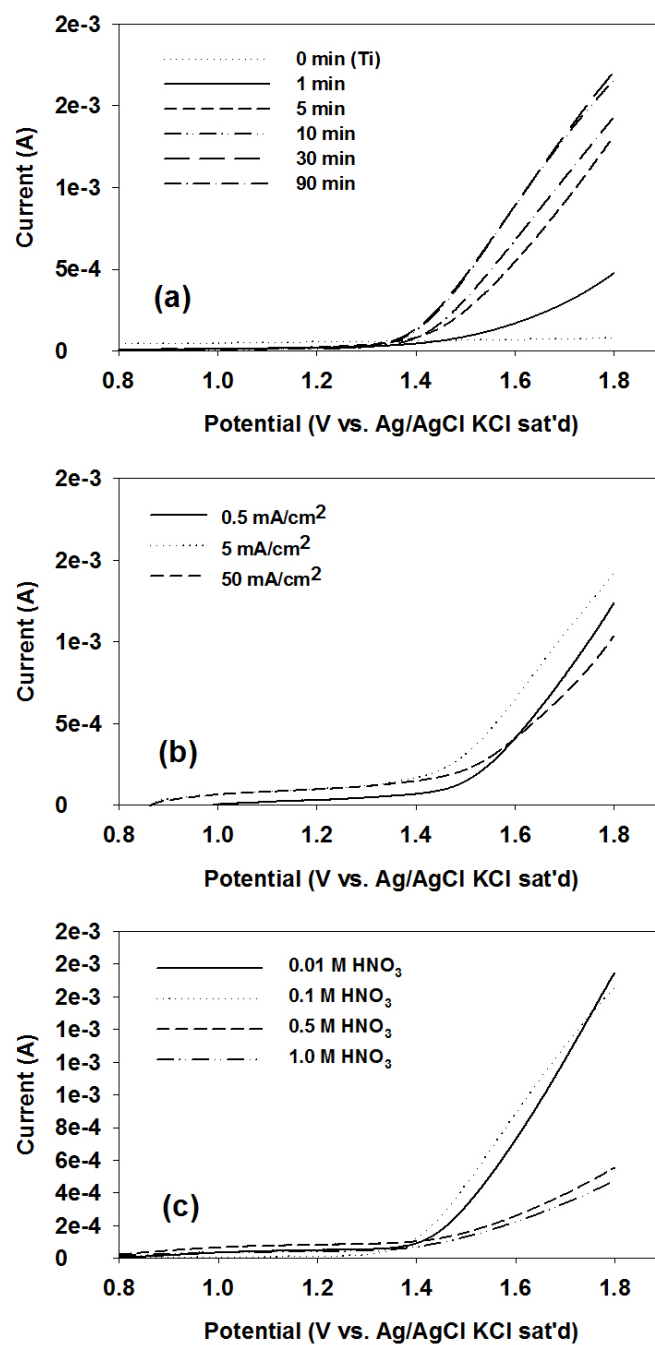


Figure S2. Linear sweep voltammogram of of Ti/PbO₂ electrodes prepared under controlled (a) deposition time, (b) current density, (c) HNO₃ concentration

ABSTRACT

Electrode material is a critical factor for determining the type and amount of oxidant generated in electrochemical water treatment process. IrO₂, RuO₂, Pt, SnO₂, PbO₂, BDD are representative anode materials. As an anode material, PbO₂ is a very effective electrode material for generating [•]OH and O₃, but properties of PbO₂ affecting oxidant generation were only partially reported. Therefore, this study was aimed to investigate properties of PbO₂ electrode affecting oxidant generation in electrochemical water treatment process, based on physicochemical electrode properties and mechanism for electrochemical oxidant generation.

In the experiments, PbO₂ electrodes prepared by electrodeposition method under varying deposition time, current density, temperature, HNO₃ concentration and substrate materials were used to investigate relationships with deposition amount, thickness, surface coverage, active surface area, substrate oxidation, crystal structure and oxygen evolution overpotential. Additionally, Mechanism for oxidant generation of PbO₂ was investigated by comparing with BDD, IrO₂ and RuO₂ electrodes in terms of effects of [•]OH scavengers, O₂ and active surface area.

As a result, the maximization of active surface area and the inhibition of substrate oxidation were most important to improve oxidant generation ([•]OH, O₃). The deposition of a large amount of PbO₂ was not made direct and significant contributions to oxidant generation. In addition, PbO₂ electrode showed 10 – 100

times higher performance for $\cdot\text{OH}$ and O_3 generation than BDD, IrO_2 and RuO_2 electrodes. The difference between the oxidant generation of PbO_2 and BDD electrodes was derived from the difference of active surface area.

Overall, PbO_2 electrode contributed to the formation of $\sim 10^{-2}$ mM of $\cdot\text{OH}$ and O_3 (0.2 M KH_2PO_4 , 50 mA/cm^2 , 5 min). The increase of PbO_2 coverage and the inhibition of Ti substrate oxidation derived the increase of active surface area from 50% to 100%, resulting twice increase of $\cdot\text{OH}$ and O_3 generation. The strongly adsorbed $\cdot\text{OH}$ at PbO_2 were effectively transformed to O_3 or H_2O_2 by additional oxidation or combination between $\cdot\text{OH}$ s. On the other hand, at BDD electrode surface, only O_3 was generated from the weaker adsorbed $\cdot\text{OH}$. Oxidation power (chloranilic acid oxidation) of PbO_2 was relatively low than BDD because of stronger interaction between $\cdot\text{OH}$ and PbO_2 surface. However, PbO_2 electrode showed better control effect in terms of reactive orange 16 which have effective interaction with electrode surface and reactivity with O_3 .

Keywords: electrochemical water treatment, oxidant, OH radical, ozone, lead dioxide, boron doped diamond

Student Number: 2006-23218